



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

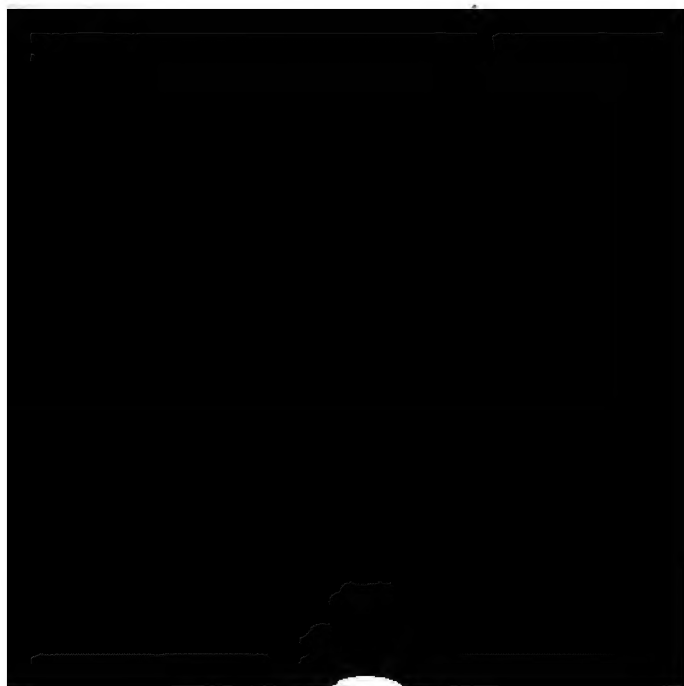
- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.







H a n d b u c h
der
analytischen Chemie

von

Heinrich Rose.

ZWEITER BAND.

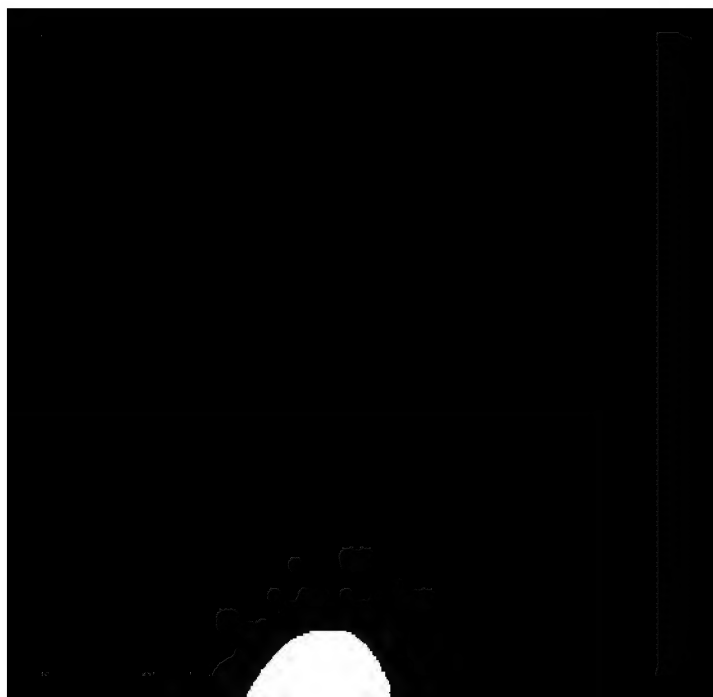
Die Lehre von den quantitativen chemisch-analytischen
Untersuchungen.



Vierte Auflage.

Berlin, 1838.

Bei Ernst Siegfried Mittler.



Inhalt.

	Seite
I. Kalium	2 bis 6
II. Natrium	6 — 10
III. Lithium	10 — 14
IV. Baryum	14 — 16
V. Strontium	16 — 18
VI. Calcium	18 — 27
VII. Magnesium	27 — 43
VIII. Aluminium	43 — 53
IX. Beryllium	53 — 56
X. Thorium	56 — 58
XI. Yttrium	58 — 59
XII. Cerium	59 — 61
XIII. Zirconium	61 — 62
XIV. Mangan	62 — 74
XV. Eisen	74 — 105
XVI. Zink	105 — 115
XVII. Kobalt	115 — 128
XVIII. Nickel	128 — 137
XIX. Cadmium	137 — 140
XX. Blei	140 — 145
XXI. Wismuth	145 — 150
XXII. Uran	150 — 154
XXIII. Kupfer	154 — 164
XXIV. Silber	164 — 169
XXV. Quecksilber	169 — 186
XXVI. Rhodium	187 — 191

IV

	Seite
XXVII. Palladium	191 bis
XXVIII. Iridium	194 —
XXIX. Osmium	195 —
XXX. Platin	207 —
XXXI. Gold	226 —
XXXII. Zinn	240 —
XXXIII. Titan	248 —
XXXIV. Antimon	258 —
XXXV. Wolfram	275 —
XXXVI. Molybdän	282 —
XXXVII. Vanadin	285 —
XXXVIII. Chrom	288 —
XXXIX. Arsenik	300 —
XL. Tellur	325 —
XLI. Selen	333 —
XLII. Schwefel	346 —
XLIII. Phosphor	395 —
XLIV. Kiesel	425 —
XLV. Tantal	481 —
XLVI. Kohle	485 —
XLVII. Bor	518 —
XLVIII. Fluor	523 —
XLIX. Chlor	542 —
L. Brom	570 —
LI. Jod	575 —
LII. Stickstoff	580 —
LIII. Wasserstoff	596 —

Tafeln, welche dazu dienen, bei quantitativen Analysen aus der gefundenen Menge einer Substanz die einer andern zu berechnen	751 —
Zusätze	886 —
Anhang	897 —
Register	904 —

Der zweite Band dieses Werkes enthält eine Beschreibung der Methoden, nach welchen die Bestandtheile in zusammengesetzten Substanzen von einander getrennt, und ihrer Menge nach bestimmt werden können, wenn die qualitative Zusammensetzung schon gefunden ist.

Die Beschreibung der Methoden, nach welchen die quantitative Bestimmung der Substanzen geschieht, ist so geordnet, daß die Körper, die man Basen nennt, den Anfang machen, und daß dann diejenigen folgen, welche in ihren Verbindungen saure Eigenschaften zeigen. Bei dem Kalium ist die quantitative Bestimmung des Kali's beschrieben worden; bei dem darauf folgenden Natrium nicht nur die des Natrons, sondern es sind hierbei auch Methoden angeführt, nach welchen dasselbe vom Kali quantitativ getrennt wird; und so findet man in der ganzen Reihe der einfachen Körper zuerst die Art und Weise angegeben, wie die quantitative Bestimmung derselben geschieht, und dann folgen hinter einander die Methoden, nach welchen sie in ihren Verbindungen von allen vorhergehenden getrennt werden. Bei dieser Anordnung wird man ohne Schwierigkeit sogleich alle Methoden auffinden können, die man bei einer vorkommenden quantitativen Analyse nachzuschlagen wünscht. Das Auffinden wird noch mehr durch das Register erleichtert, welches diesem Bande zugefügt worden ist.

I. Kalium.

Bestimmung des Kaliums und des Kali's
 Man bestimmt die Quantität des Kaliums oder des Kali's in einer zu untersuchenden Substanz, wenn es von einer andern Base getrennt werden soll, in den meisten Fällen als schwefelsaures oder kohlsaures Kali, auch als Chlorkalium, und berechnet aus dem Gewicht dieser Salze die Menge des Kaliums oder des Kali's in den Tabellen, welche am Ende dieses Theils dem Werke hinzugefügt sind.

Ist das Kali als schwefelsaures Kali in einer Auflösung enthalten, so dampft man diese bei gelinder Hitze bis zur Trockniß ab; der erhaltene Rückstand wird auf geglüht und gewogen. Das Abdampfen geschieht besten in einer Platinschale; nur in Ermangelung derselben, oder auch, wenn in der Flüssigkeit Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure zusammen enthalten sind, dient man sich dazu einer Porcellanschale. Die trockne Masse wird aus der Abdampfschale so gut wie möglich mit Hülfe eines Platinspatels, in eine kleine, tarirte Platinschale, oder in einen Platintiegel gebracht. Da nichts im Gefäße zurückbleiben kann, spült man es mit Wasser aus, und gießt dieses ebenfalls in die kleine Platinschale oder in den Platintiegel; darauf dampft das Ganze vorsichtig ab und glüht den Rückstand.

Das schwefelsaure Kali muß indessen vor dem Glühen ziemlich lange in einer stärkeren Hitze erhalten werden, damit es beim Glühen nicht decrepitire, wodurch bedeutender Verlust entstehen kann. War in der Auflösung ein Ueberschuß von Schwefelsäure, so erhält man nach dem Abdampfen zweifach schwefelsaures Kali, beim Glühen im Platintiegel den Ueberschuß der Schwefelsäure sehr schwierig vollständig verliert. Um es leicht und vollständig in neutrales schwefelsaures Kali zu

wandeln, muß man es, nach Berzelius Vorschrift, gelinde glühen, darauf in den Platintiegel ein kleines Stückchen trocknes kohlen-saures Ammoniak auf einem kleinen Platinblech so hineinlegen, daß der Deckel des Tiegels dasselbe lose bedeckt, und dann eine starke Glühhitze anwenden. Der Ueberschuß der Schwefelsäure im zweifach schwefelsauren Kali entweicht leicht in einer Atmosphäre von kohlen-saurem Ammoniak, und es bleibt neutrales schwefelsaures Kali zurück; die Masse, die früher leicht schmolz, ist nun außerordentlich schwer schmelzbar.

Ist in der Flüssigkeit das Kalium als Chlorkalium enthalten, so dampft man dieselbe ebenfalls zur Trockniß ab, und erhitzt die trockne Masse bis zum anfangenden Glühen in einem kleinen, tarirten Platintiegel. Es ist dabei sehr nothwendig, den Deckel auf den Platintiegel zu setzen, weil durch's Glühen beim Zutritt der Luft etwas Chlorkalium verflüchtigt werden könnte.

Ist in der Flüssigkeit bloß kohlen-saures Kali enthalten, so kann man dieselbe ebenfalls abdampfen, und das kohlen-saure Kali im Platintiegel glühen. Da aber das kohlen-saure Kali sehr leicht Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, so läßt es sich nach dem Glühen schwer mit gehöriger Sicherheit wägen. Es ist daher besser, zu der Flüssigkeit vor dem Abdampfen Chlorwasserstoffsäure zu setzen, und dann aus dem erhaltenen Chlorkalium die Menge des kohlen-sauren Kali's nach den Tabellen zu berechnen. Man kann auch erst das zur Trockniß abgedampfte und geglühte kohlen-saure Kali wägen, dann noch dasselbe im Platintiegel mit Chlorwasserstoffsäure behandeln, und darauf das Ganze sehr vorsichtig bis zur Trockniß abdampfen und glühen, um aus dem erhaltenen Chlorkalium die Menge des kohlen-sauren Kali's zu berichtigen. Diese Methode erfordert aber sehr viel Behutsamkeit; es muß die Chlorwasserstoffsäure zu dem kohlen-sauren Kali in den kleinsten Mengen gesetzt werden, damit durch das Entweichen der Kohlensäure kein starkes Sprützen ver-

ursacht wird, wodurch ein bedeutender Verlust entstehen kann. Während des Hinzusetzens der Säure muß der Tiegel mit einem Uhrglase oder mit einer anderen concaven Glasplatte bedeckt werden, damit durch's Sprühen nichts verloren geht. Nach der Sättigung spült man die Glasplatte ab, und dampft die Flüssigkeit vorsichtig zur Trockniss ab.

Ist das Kali in der Flüssigkeit an Salpetersäure gebunden, so dampft man die Auflösung ebenfalls bis zur Trockniss ab, und setzt dann die trockne Masse einer mäßigen Hitze, welche die des kochenden Wassers nicht sehr übersteigen darf, so lange aus, bis man das Gewicht derselben dadurch nicht mehr verändert findet. Man muß das salpetersaure Kali nicht bis zum Schmelzen erhitzen, weil es durch zu langes Schmelzen zum Theil zersetzt werden kann. Enthält das salpetersaure Kali Spuren von organischen Substanzen, so erfolgt dadurch die Zersetzung eines Theils der Salpetersäure mit Detonationen, wodurch leicht etwas von der Masse verloren gehen kann.

Ist das Kali an eine andere Säure gebunden, so bestimmt man die Quantität desselben nach Methoden, in der Folge umständlich werden beschrieben werden. Nur die Methode soll hier noch angeführt werden, die selbe quantitativ zu bestimmen, wenn es an Säuren gebunden ist, die für sich in Spiritus auflöslich sind, was dies bei den meisten derselben der Fall ist. Man löst dann die kalibaltige Verbindung in Wasser auf, setzt darauf eine Auflösung von Platinchlorid im Ueberschuß hinzu und dampft das Ganze sehr vorsichtig beinahe bis zur Trockniss ab. Es scheidet sich schon beim Zusatz der Platinchloridauflösung das schwerlösliche Kaliumplatinchlorid ab; doch wenn die Auflösung zu verdünnt ist, geschieht dies erst während des Abdampfens der Flüssigkeit. Die beinahe trockne Masse wird mit Spiritus, oder wenn die Flüssigkeit durch das Abdampfen bis zu einem geringeren Volumen gebracht ist, mit Alkohol übergossen.

Das im Spiritus unlösliche Kaliumplatinchlorid filtrirt man auf einem gewogenen Filtrum, stüßt es mit Spiritus aus und trocknet es vorsichtig; darauf berechnet man aus dem Gewichte desselben die Menge des Kali's. Ist die zu untersuchende kalihaltige Substanz in Spiritus oder Alkohol auflöslich, so kann man gleich zu der spirituösen Auflösung eine spirituöse Auflösung von Platinchlorid setzen, das dadurch gefällte Kaliumplatinchlorid abfiltriren und mit Spiritus aussüßsen. — In der vom Kaliumplatinchlorid abfiltrirten spirituösen Flüssigkeit ist die Säure aufgelöst, mit welcher das Kali verbunden war.

Wenn die Menge des Kali's in der zu untersuchenden Verbindung, und daher die des erhaltenen Kaliumplatinchlorids nur gering ist, und das Gewicht von letzterem das mehrerer Centigrammen nicht übersteigt, so ist es nicht nöthig, dasselbe auf einem gewogenen Filtrum zu filtriren. Man kann dazu ein nicht gewogenes Filtrum anwenden, das aber nicht zu groß sein muß. Man glüht nach dem Aussüßsen mit Spiritus das Salz, aber mit Vorsicht, weil beim unvorsichtigen Glühen leicht mit den Dämpfen des Chlors etwas vom unzersetzten Salze und selbst etwas metallisches Platin entweichen kann. Man legt das Salz, ins Filtrum eingewickelt, in den Platintiegel, und erhitzt denselben mit ganz aufgelegtem Deckel lange Zeit mäßig, wobei das Filtrum langsam verkohlt, und das Salz zersetzt wird, ohne daß etwas davon mechanisch fortgerissen wird. Dann verbrennt man bei stärkerer Hitze bei geöffnetem Deckel die Kohle des Filtrums zu Asche, und übergießt im Platintiegel den geglühten Rückstand mit Wasser, welches das Chlorkalium auflöst und fein zertheiltes Platin ungelöst zurückläßt, das wegen seiner großen specifischen Schwere sich leicht zu Boden setzt. Es wird so oft mit Wasser ausgesüßt, bis die abgegossene Flüssigkeit nicht mehr die Auflösung des salpetersauren Silberoxyds trübt. Das Platin wird darauf getrocknet, geglüht und gewogen, worauf man aus der Menge des-

selben die Menge des Kaliums oder des Kali's nach Tabellen berechnet.

Man muß sich indess hüten diese Methode anzuwenden, wenn die Menge des erhaltenen Kaliumplatinchloriden einen oder selbst einige Decigrammen beträgt. Man hält in diesem Falle entweder ein nicht richtiges, oder nur bei großer Sorgfalt und Vorsicht ein richtiges Resultat. Beim Glühen schmilzt das Chlorkalium und bedeckt die Kohle des Filtrums so, daß sie später nach Öffnen des Platindeckels nicht zu Asche verbrannt werden kann, was selbst dann schwer ist, wenn man durch Wasser den größten Theil des Chlorkaliums aufgelöst, den Rückstand getrocknet und darauf geglüht hat.

II. Natrium.

Bestimmung des Natriums und des Natrons.
— Ist Natrium als ein Natronsalz oder als Chlornatrium in einer Flüssigkeit enthalten, in welcher sich weiter keine andere Substanz befindet, die von ihm getrennt werden soll, so bestimmt man es auf dieselbe Weise, wie es bei Kalium gezeigt ist. Beim Glühen des einfach schwefeligen Natrons hat man nicht leicht ein Decrepitiren zu fürchten. Wenn es einen Ueberschuß von Schwefelsäure enthält, so wird es eben so mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, wie das Kalisalz, um es in ein neutrales Salz zu verwandeln. — Das Chlornatrium darf, eben so wie das Chlorkalium, nicht stark geglüht werden, weil es sonst etwas davon verflüchtigen könnte, doch ist Chlornatrium minder flüchtig als das Chlorkalium. — Ist man das Natron als kohlensaures Natron zu bestimmen, so kann dies leichter geschehen, als wie mit dem kohlensauren Kali, weil es nicht so schnell und leicht Feuchtigkeit anzieht; es ist indessen gut, das kohlensaure Natron im gewogenen Platintiegel so lange zu glühen, bis es geschmolzen ist. — Von Säuren, die für sich im Spiritus

auflöslich sind, kann das Natron nicht auf die Weise, wie das Kali, von denselben durch Platinchlorid getrennt werden, da das Natriumplatinchlorid im Spiritus auflöslich ist.

Trennung des Natrons vom Kali. — Wenn Natron in einer Flüssigkeit mit Kali zusammen enthalten ist, so geschieht die quantitative Trennung beider auf folgende Weise: Man verwandelt beide Salze in Chlormetalle, und dampft die Auflösung bis zur Trockniss ab; darauf bringt man die abgedampften Chlormetalle in einen tarirten Platintiegel, erhitzt sie bis zum anfangenden Glühen und wägt sie. Das erhaltene Salz wird dann mit dem $3\frac{1}{2}$ -fachen seines Gewichtes an krystallisirtem Natriumplatinchlorid vermischt, welche Menge gerade hinreichend ist, um die zu untersuchende Salzmasse, wenn sie nur aus Chlorkalium bestände, in Kaliumplatinchlorid zu verwandeln. In Ermangelung des Natriumplatinchlorids nimmt man eine Auflösung von Platinchlorid, zu welcher man etwas, aber nicht zu viel, Chlornatrium gesetzt hat, was ganz dieselben Dienste leistet. Das Gemenge wird mit sehr wenigem Wasser aufgelöst, und bei sehr gelinder Wärme in einer Platin- oder Porcellanschale beinahe bis zur Trockniss abgedampft; darauf behandelt man es mit Spiritus, der ungefähr 60 Procent Alkohol enthält, wodurch Chlornatrium und überschüssig zugesetztes Natriumplatinchlorid aufgelöst werden. Das gebildete Kaliumplatinchlorid bleibt unaufgelöst zurück, es wird auf einem gewogenen Filtrum filtrirt und mit Spiritus ausgesüßt; dann muß es noch so lange bei sehr gelinder Hitze getrocknet werden, bis man bei wiederholter Wägung keine Verringerung des Gewichtes mehr bemerkt. Aus dem Gewichte des erhaltenen Kaliumplatinchlorids berechnet man die Menge des Chlorkaliums, das in dem zu untersuchenden Salzgemenge enthalten war. Die Menge des Chlornatriums findet man, wenn man das Gewicht des Chlorkaliums von dem der beiden Chlormetalle abzieht. — Statt

Methode kann nicht benutzt werden, weil nur die Menge des Kali's, sondern auch unmittelbar, und letzteres nicht aus dem Volumen will. In diesem Falle kann zur Fällung nur eine Platinchloridauflösung angewandt werden. Dem Zusatze derselben dampft man vorsichtig den Trockniß ab, übergießt die Masse mit Alkohol, trennt das Kaliumplatinchlorid durch's Filtriren ab, die filtrirte Flüssigkeit setzt man etwas Chlorwasser zu, verdünnt sie mit Wasser, und verjagt einen Theil des Spiritus durch gelindes Erwärmen. Man trennt das zu der Auflösung überschüssig zugesetzte Platinchlorid vorsichtig durch einen Strom von Wasserstoffgas. Man trennt das gefällte Schwefelplatin durch Schwebel's Filtrum und süßt es schnell mit kaltem Wasser ab; die filtrirte Flüssigkeit dampft man vorsichtig den Trockniß ab, erhitzt das erhaltene Chlornatriumplatin in einem Sandbade bis zum beginnenden Glühen und wägt es.

Man kann das überschüssig zugesetzte Platinchlorid auch durch Schwefelwasserstoffgas, auch durch Ammoniak entfernt werden, daß man nach Trennung des Ammoniakchlorids die Flüssigkeit bis zur Trocknung dampft, die trockne Masse hinlänglich, aber nicht zu stark, wodurch das Platin des Platinchlorids zerfällt.

so müssen sie erst in Chlormetalle verwandelt werden, ehe sie auf die beschriebene Weise von einander getrennt werden können. Wie dies am besten geschieht, wird erst später (siehe Schwefel) beschrieben werden.

Nach Sérullas (Poggendorff's Annal., Bd. XXII. S. 292.) bietet die Ueberchlorsäure und einige überchlorsaure Salze ein bequemes Mittel dar, um Kali vom Natron in Verbindungen zu trennen. Das überchlorsaure Kali ist im Wasser sehr schwerlöslich und im Alkohol unlöslich, während das überchlorsaure Natron sehr leichtlöslich im Wasser und auch im stärksten Alkohol ist, was auch der Fall bei den meisten anderen Verbindungen der Ueberchlorsäure mit den Basen zu sein scheint.

Setzt man Ueberchlorsäure zu einer Auflösung von Kali- und Natronsalzen, so muß zur Trennung beider Alkalien das Ganze vorsichtig beinahe bis zur Trockniß abgedampft, und die Masse mit Alkohol behandelt werden, der das überchlorsaure Kali ungelöst zurückläßt, das überchlorsaure Natron indessen, und die Säure, die vorher mit den beiden Alkalien verbunden war, auflöst.

Sind beide Alkalien als Chlormetalle in einer wässrigen Auflösung enthalten, so bedient man sich zur Trennung beider des überchlorsauren Silberoxyds. Man setzt eine wässrige Auflösung dieses Salzes im Uebermaafs zu der Auflösung der Chlormetalle. Das erhaltene Chlorsilber wird abfiltrirt und vollständig mit heissem Wasser ausgewaschen, damit alles überchlorsaure Kali vollständig aufgelöst bleibt. Man kann die Menge des erhaltenen Chlorsilbers bestimmen, um die Menge des Chlors zu erhalten, welche mit den alkalischen Metallen verbunden war. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit wird bis zur Trockniß abgedunstet, und die trockne Masse mit starkem Alkohol behandelt, welcher das überchlorsaure Natron und den Ueberschuß des hinzugesetzten überchlorsauren Silberoxyds auflöst, das überchlorsaure Kali hingegen ungelöst zurückläßt, das mit Alkohol ausgewaschen

des Natriumplatinchlorids kann man sich des Platinchlorids bedienen, doch nicht mit gleich gutem Erfolge, weil dieses mehr geneigt ist, von Alkohol zersetzt zu werden. Wenn indessen die Menge des Chlornatriums gegen die des Chlorkaliums ziemlich bedeutend ist, so kann sehr gut eine Auflösung von Platinchlorid angewandt werden.

Diese Methode kann nicht benutzt werden, wenn man nicht nur die Menge des Kali's, sondern auch die des Natrons unmittelbar, und letzteres nicht aus dem Verluste bestimmen will. In diesem Falle kann zur Fällung des Kali's nur eine Platinchloridauflösung angewandt werden; nach dem Zusatze derselben dampft man vorsichtig bis fast zur Trockniss ab, übergießt die Masse mit Alkohol, und trennt das Kaliumplatinchlorid durch's Filtrum — Zu der filtrirten Flüssigkeit setzt man etwas Chlorschwefelsäure, verdünnt sie mit Wasser, und verjagt den größten Theil des Spiritus durch gelindes Erwärmen. Darauf fällt man das zu der Auflösung überschüssig zugesetzte Platinchlorid vorsichtig durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas. Man trennt das gefällte Schwefelplatin durch's Filtrum und süßt es schnell mit kaltem Wasser aus; die filtrirte Flüssigkeit dampft man vorsichtig bis zur Trockniss, erhitzt das erhaltene Chlornatrium bis zum anfangenden Glühen und wägt es.

Das Platin des überschüssig zugesetzten Platinchlorids kann, aufser durch Schwefelwasserstoffgas, auch auf die Art entfernt werden, dass man nach Trennung des Kaliumplatinchlorids die Flüssigkeit bis zur Trockniss abdampft, und die trockne Masse hinlänglich, aber nicht stark, glüht, wodurch das Platin des Platinchlorids reducirt wird. Die geglühte Masse wird mit Wasser behandelt, welche das Chlornatrium auflöst und das reducirte Platin zurücklässt, welches durch Filtration getrennt wird. Die Auflösung des Chlornatriums wird zur Trockniss abgedampft.

Hat man Kali und Natron als schwefelsaure Salze

hitzen leicht entfernt werden, weil es kein zweifach schwefelsaures Lithion giebt. — Da Chlorthium leicht an der Luft zerfließt, und sich deshalb nicht mit Genauigkeit wägen läßt, so ist es gut, dasselbe in schwefelsaures Lithion zu verwandeln. Will man es als Chlorthium wägen, so darf man es vor dem Wägen nicht zu stark glühen, weil etwas davon sich durch's Glühen verflüchtigen kann. Es ist zwar weniger flüchtig als Chlorkalium, doch flüchtiger als Chlornatrium.

Wenn indessen die Menge des Lithions in einer Flüssigkeit sehr gering ist, und auch noch Natron und Kali darin enthalten sind, so wird das Lithion, nach Berzelius (Poggendorff's Annal., Bd. IV. S. 246.), auf eine besondere Weise quantitativ bestimmt. Man setzt zu der Flüssigkeit etwas reine Phosphorsäure und reines kohlensaures Natron, so daß letzteres im Ueberschusse zugegen ist; darauf dampft man sie bis zur Trocknis ab. Während des Verdunstens fängt die Flüssigkeit an, bei einem gewissen Grade der Concentration, trübe zu werden, und nach völliger Eintrocknung des Salzes bleibt bei Auflösung in kaltem Wasser ein weißes Pulver zurück, welches in der an phosphorsaurem Natron reichen Mutterlauge unlöslich ist und langsam in der Flüssigkeit niedersinkt. Es wird darauf mit kaltem Wasser ausgesüßt, doch muß das Aussüßen nicht zu lange fortgesetzt werden, weil das Pulver in ganz geringem Grade dadurch aufgelöst wird. Heißes Wasser darf zum Aussüßen nicht angewandt werden, weil es mehr davon als das kalte auflöst. Dieses Pulver ist das neutrale Doppelsalz von phosphorsaurem Natron und phosphorsaurem Lithion. Nach dem Trocknen wird es geglüht und gewogen, und aus dem Gewichte die Menge des Lithions nach den Tabellen berechnet. — Es ist durchaus nothwendig, daß in der Flüssigkeit, aus welcher das Lithion auf diese Weise gefällt werden soll, keine andere Basen als Alkalien enthalten sind. Uebrigens muß man, der

Lithion vom Natron auf die so eben angeführte Weise getrennt wird.

IV. Baryum.

Bestimmung des Baryums und der Baryterde. — Wenige Substanzen können mit so großer Genauigkeit, wie die Baryterde, quantitativ bestimmt und von vielen andern getrennt werden. — Man bestimmt sie auf die Weise, daß man zu der Auflösung, die die Baryterde enthält, so lange verdünnte Schwefelsäure so lange als noch ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag ist schwefelsaure Baryterde, die im Wasser und in allen verdünnten Säuren vollständig unauflöslich ist. Man setzt den Niederschlag aus, glüht ihn schwach, wägt ihn, und berechnet aus dem Gewichte desselben die Menge der Baryterde. Man kann dabei das Filtrum mit zu Asche verbrennen, ohne befürchten zu brauchen, daß durch die Kohle etwas schwefelsaure Baryterde reducirt werden würde. Hierbei ist aber zu bemerken, daß es nothwendig ist, die Flüssigkeit, aus welcher die Baryterde gefällt wurde, entweder vor, oder auch nach dem Zusatz der Schwefelsäure zu erwärmen, und nicht eher zu filtriren, als der Niederschlag sich vollkommen gesenkt hat, und die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist. Man gießt erst diese klare Flüssigkeit durch das Filtrum und übergießt, wenn die rückständige schwefelsaure Baryterde noch mit einer 2 bis 3 Linien hohen Schicht der Flüssigkeit bedeckt ist, dieselbe mit mehreren Löffeln von heißem Wasser, rührt das Ganze gut um, läßt die schwefelsaure Baryterde sich wieder absetzen, und wiederholt diese Behandlung noch zwei bis drei Mal. Wenn diese Sorgfalt nicht angewandt wird, so pflegt gewöhnlich die schwefelsaure Baryterde milchicht durch's Filtrum zu gehen.

Es läßt sich die Menge der Baryterde auch als k

lensaure Baryterde bestimmen, doch ist diese Methode nicht sehr genau, weil die kohlensaure Baryterde nicht ganz unauflöslich im Wasser ist; es steht daher diese Methode der kurz vorher angeführten sehr nach. Ist man indessen gezwungen, die Menge der Baryterde als kohlensaure Baryterde zu bestimmen, so fällt man sie aus der Flüssigkeit durch eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak. Da aber das gewöhnliche kohlensaure Ammoniak häufig zweifach kohlensaures Ammoniak enthält, und letzteres eine im Wasser noch auflöslichere kohlensaure Baryterde erzeugen würde, so setzt man vorher zu der Auflösung des kohlensauren Ammoniaks ein wenig reines Ammoniak, und erwärmt das Ganze auf der Kapelle. Die erhaltene kohlensaure Baryterde wird mit nicht zu vielem Wasser ausgesüßt; denn in einem Wasser, welches Salze aufgelöst enthält, ist sie wohl unlöslich, aber etwas auflöslich im reinen Wasser. Sie wird darauf getrocknet, geglüht und gewogen. Durch's Glühen verliert sie keine Kohlensäure.

Trennung der Baryterde von den Alkalien.
 — Hat man in Verbindungen Baryterde von Alkalien zu trennen, so löst man das Ganze in Wasser, oder, sind die Verbindungen darin nicht auflöslich, in einer verdünnten Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure, auf, und fällt aus der Auflösung die Baryterde durch überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure; dann filtrirt man die Flüssigkeit, dampft sie bis zur Trockniss ab, und bestimmt nun die schwefelsauren Alkalien auf die Weise, wie es oben angegeben ist (S. 2.). — Man muß nach dem Abdampfen der von der schwefelsauren Baryterde getrennten Flüssigkeit vorsichtig sein, wenn zuletzt die freie Schwefelsäure vom schwefelsauren Alkali verjagt wird, um nichts vom letzteren zu verlieren. Es ist deshalb gut, nicht unnöthiger Weise zu viel Schwefelsäure zur Fällung der Baryterde anzuwenden. Hat man ferner die von der schwefelsauren Baryterde getrennte

Flüssigkeit so weit abgedampft, daß die freie Schwefelsäure anfängt sich als weiße dicke Dämpfe zu verflüchtigen, so muß, um Sprützen und daher einen Verlust zu vermeiden, das Erhitzen sehr vorsichtig geschehen. Nach Verjagung der freien Schwefelsäure wendet man etwas kohlen-saures Ammoniak an (S. 3.).

V. Strontium.

Bestimmung des Strontiums und der Strontianerde. — Die Strontianerde läßt sich nicht so genau wie die Baryterde, durch Schwefelsäure vollständig fällen, da die schwefelsaure Strontianerde nicht ganz unlöslich im Wasser ist. Indessen wenn man Schwefelsäure zu einer aufgelösten Verbindung der Strontianerde mit einer Säure, die im Spiritus auflöslich ist, setzt, darauf Alkohol hinzufügt, und die schwefelsaure Strontianerde in schwachem Spiritus aussüßt, so kann auf diese Weise die schwefelsaure Strontianerde ebenfalls sehr genau bestimmt werden, da sie im Spiritus unauflöslich ist.

In sehr vielen Fällen ist man jedoch gezwungen, die Strontianerde durch Schwefelsäure aus einer wässrigen Auflösung zu fällen, wenn nämlich noch Salze darin vorhanden sind, die im Spiritus nicht löslich sind. Obgleich auf diese Weise die Menge der Strontianerde nicht mit einer solchen Genauigkeit bestimmt werden kann, wie die der Baryterde, so ist dieses Verfahren fast noch besser, als die Strontianerde durch eine Auflösung von kohlen-saurem Ammoniak zu fällen, da auch die kohlen-saure Strontianerde nicht unlöslich im Wasser ist. Will man sie jedoch auf diese Weise bestimmen, so setzt man zu der Flüssigkeit ein Uebermaas von kohlen-saurem Ammoniak, dem etwas freies Ammoniak gemischt ist, und erwärmt auf der Kapelle; darauf filtrirt man die erhaltene kohlen-saure Strontianerde von der Flüssigkeit ab, süßt sie

und glüht sie. Durch's Glühen verliert sie ihre Kohlensäure nicht.

Ist die Strontianerde, deren Menge man bestimmen will, in einer Flüssigkeit aufgelöst, in welcher sich weiter keine andere Base befindet, so geschieht dies eigentlich am besten so, wie bei den Alkalien. Enthält die Flüssigkeit ammoniakalische Salze, so werden diese durch's Glühen vom Strontianerdesalze verjagt.

Trennung der Strontianerde von der Baryterde. — Von der Baryterde trennt man oft die Strontianerde auf die Weise, daß man beide in Chlormetalle verwandelt, diese glüht, und darauf, wenn man ihr Gewicht bestimmt hat, mit wasserfreiem Alkohol behandelt, in welchem das Chlorstrontium auflöslich ist. Da es indessen darin nicht sehr leicht auflöslich, und da das wasserfreie Chlorbaryum ohnehin nicht ganz vollkommen im wasserfreien Alkohol unlöslich ist, so ist diese Methode nicht sehr zu empfehlen.

Berzelius hat dagegen folgendes Verfahren angerathen (Poggendorff's Annalen, Bd. I. S. 195.): Man löst beide Erden in überschüssiger Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure auf, und setzt darauf Kieselfluorwasserstoffsäure hinzu, welche die Baryterde fällt; die Strontianerde bleibt als Kieselfluorstrontium durch die freie Säure aufgelöst. Der Niederschlag von Kieselfluorbaryum setzt sich nicht sogleich ab, sondern schlägt sich erst nach einer Weile als kleine microscopische Krystalle nieder; er wird ausgüßst, auf einem gewogenen Filtrum filtrirt und getrocknet. Aus dem Gewichte des Kieselfluorbaryums berechnet man den Gehalt an Baryterde. — Die vom Kieselfluorbaryum abfiltrirte Flüssigkeit wird nun mit Schwefelsäure versetzt und zur Trockniß abgedampft; darauf wird die trockne Masse, die aus schwefelsaurer Strontianerde besteht, geglüht und gewogen. Aus dem Gewichte derselben berechnet man dann die Menge der Strontianerde.

Trennung der Strontianerde von den Alkalien. — Von den Alkalien kann man die Strontianerde auf die Weise trennen, daß man sie entweder durch Schwefelsäure als schwefelsaure Strontianerde, oder durch kohlensaures Ammoniak als kohlensaure Strontianerde niederschlägt. In beiden Fällen wird der Niederschlag abgeseiht, getrocknet, schwach geglüht und gewogen. In der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit ist nun die ganze Menge des Alkali's enthalten. Hat man die Strontianerde mit Schwefelsäure gefällt, so dampft man die Flüssigkeit mit der Vorsicht, welche S. 15. bei der Trennung der Baryterde von den Alkalien angegeben ist, zur Trockniß ab, und glüht die trockne Masse mit einem kohlensauren Ammoniak, wodurch man das Alkali als neutrales schwefelsaures Salz erhält (S. 2.). — Ist die Strontianerde durch kohlensaures Ammoniak gefällt worden, wird die abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trockniß abgedampft und die trockne Masse geglüht; hierdurch werden die ammoniakalischen Salze verflüchtigt, und das Alkali bleibt zurück, verbunden mit der Säure, mit welcher es in der Flüssigkeit vor der Trennung von der Strontianerde verbunden war, wenn dies eine Säure ist, die durch die Hitze in ihren Verbindungen mit Basen nicht zersetzt wird. Geschieht dies nicht, so hat man nur nöthig, nach der Verjagung der ammoniakalischen Salze zum Rückstand etwas Schwefelsäure zu setzen, wodurch das Alkali in ein schwefelsaures Salz verwandelt wird, dessen Menge nach der Weise bestimmt wird, wie es bei den Alkalien angegeben ist (S. 2.).

VI. Calcium.

Bestimmung des Calciums und der Kalkerde. — Die Kalkerde kann, wie die Strontianerde, als schwefelsaures Salz bestimmt werden, wenn zu der Verbindung der Kalkerde mit einer Säure, die im Spiritu aufzulösen ist, Schwefelsäure und dann Alkohol ges

wird, und man darauf die erhaltene schwefelsaure Kalkerde mit Spiritus aussüßt, worin sie unauflöslich ist: sie wird dann geglüht. Aus dem Gewichte derselben berechnet man den Gehalt an Kalkerde.

Enthält indessen die Flüssigkeit, in welcher die Kalkerde bestimmt werden soll, noch andere Substanzen, zumal solche, die im Spiritus unlöslich oder schwerlöslich sind, so wird die Kalkerde, wenn sie nicht an eine Säure gebunden ist, mit der sie eine im Wasser unlösliche Verbindung bildet, auf folgende Weise niedergeschlagen: Zuerst wird die Flüssigkeit, wenn sie nicht neutral, sondern sauer ist, mit Ammoniak etwas übersättigt, wobei aber kein Niederschlag entstehen darf; entsteht ein solcher, so ist die Kalkerde in der sauren Auflösung an eine Säure gebunden, mit welcher sie ein im Wasser unlösliches neutrales Salz bildet. Man setzt darauf oxalsaures Ammoniak oder eine Auflösung von freier Oxalsäure so lange zu der etwas ammoniakalischen klaren Flüssigkeit, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Bedient man sich der freien Oxalsäure als Fällungsmittel, so muß man darauf sehen, daß so viel Ammoniak zugegen ist, daß die Flüssigkeit durch die hinzugesetzte Säure nicht sauer wird. Hat man eine neutrale Auflösung, so braucht man nur neutrales oxalsaures Ammoniak anzuwenden. Der Niederschlag, der aus oxalsaurer Kalkerde besteht, setzt sich nur langsam ab und läuft trübe durch das Filtrum, wenn man die Flüssigkeit nicht vor dem Filtriren erwärmt, den Niederschlag vollständig sich setzen läßt, und die Vorsichtsmaasregeln anwendet, welche S. 14. beim Filtriren der schwefelsauren Baryterde erwähnt worden sind. Ueberhaupt darf mit dem Filtriren nicht sehr geeilt werden, da die Kalkerde erst nach längerer Zeit vollständig gefällt wird. Es ist gut, die Flüssigkeit ruhig zwölf Stunden oder noch längere Zeit vor dem Filtriren an einem warmen Orte stehen zu lassen. Die oxalsaure Kalkerde ist zwar im Wasser vollkommen unlöslich, aber auflöslich

in Säuren, und selbst auch nicht unauflöslich in Oxalsäure. Man muß daher darauf sehen, daß nach Fällung der oxalsauren Kalkerde die Flüssigkeit ammoniakalisch, oder doch neutral ist.

Nach dem Filtriren wird die oxalsaure Kalkerde ausgesüßt, darauf getrocknet und in einem Platintiegel glüht. Es zeigt sich hierbei eine blaue Flamme, die erzeugten Kohlenoxydgas herrührt; die Masse nimmt gräuliche Farbe an, doch wird sie beim stärkeren Erhitzen beinahe wieder ganz weiß. Die oxalsaure Kalkerde, die als solche nicht mit Sicherheit gewogen werden kann, hat man nun in kohlen saure Kalkerde umgewandelt, beim Glühen, wenn eine nicht zu starke Hitze angewandt worden ist, keine Kohlensäure verloren hat.

Da aber die Hitze leicht so groß gewesen sein kann, daß die Kalkerde eine kleine Menge von Kohlen verloren haben könnte, was in den meisten Fällen die Einwirkung der Kohle des Filtrums auf die kohlen saure Kalkerde bei der Glühhitze herrührt, so muß die kohlen saure Kalkerde nach dem Glühen wägen, auf im Platintiegel mit einigen Tropfen einer concentrirten Auflösung von kohlen saurem Ammoniak gleichförmig anfeuchten, alsdann trocknen, und nach längerer gelinder Erhitzung wieder wägen. Stimmen beide Wägungen einander überein, so war beim ersten Glühen keine Kohlensäure entwichen; findet bei der zweiten Wägung eine Gewichtszunahme statt, so ist es sehr wahrscheinlich, diese von noch hinzugetretener Kohlensäure herrührt, kann indessen die Gewichtszunahme bei der zweiten Wägung auch davon herrühren, daß beim zweiten Erhitzen wenn es zu schnell geschehen ist, noch nicht alles Wasser von der Auflösung des kohlen sauren Ammoniaks entwichen ist. Es ist daher gut, nach der zweiten Wägung noch einmal die kohlen saure Kalkerde zu erhitzen, dann zu wägen. Stimmen die zweite und dritte Wägung überein, so kann man sicher sein, das richtige Gew

der kohlensauren Kalkerde erhalten zu haben. — Aus dem Gewichte der erhaltenen kohlensauren Kalkerde berechnet man die Menge der Kalkerde.

Eine andere Methode, die Kalkerde niederzuschlagen, ist diese: Man setzt zur verdünnten Auflösung der Kalkerde kohlensaures Ammoniak, wodurch kohlensaure Kalkerde gefällt wird. Die Auflösung des kohlensauren Ammoniaks muß man, wenn sie hierzu soll angewandt werden, mit etwas reinem Ammoniak vermischen. Nach der Fällung läßt man das Ganze an einem warmen Orte ziemlich lange digeriren, und filtrirt erst, wenn der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hat. Die erhaltene kohlensaure Kalkerde wird nach dem Trocknen sehr schwach geglüht, oder vielmehr nur stark erwärmt, um sie von aller Feuchtigkeit zu befreien, und dann gewogen. — Diese Methode ist aber nicht so gut, wie die, die Kalkerde als oxalsaure Kalkerde zu fällen. Diese ist weit unlöslicher im Wasser als die kohlensaure Kalkerde, welche wohl in einem Wasser, welches Salze aufgelöst enthält, unlöslich, aber etwas auflöslich in reinem Wasser ist.

Beide zuletzt angeführte Methoden sind aber nicht anwendbar, wenn die Kalkerde an Phosphorsäure oder an eine andere Säure gebunden ist, mit der sie eine im Wasser unlösliche Verbindung bildet, die in einer sauren Flüssigkeit aufgelöst enthalten ist. In diesem Falle muß gewöhnlich die Kalkerde durch Schwefelsäure als schwefelsaure Kalkerde gefällt werden, nachdem zu der Flüssigkeit so viel Alkohol hinzugefügt worden, daß der Niederschlag vollständig in derselben ungelöst bleibt.

Trennung der Kalkerde von der Strontianerde. — Um Kalkerde von Strontianerde zu trennen, wendet man, nach Stromeyer (dessen Untersuchungen über die Mischung der Mineralkörper, Bd. I. S. 75.), folgende Methode an: Man sucht beide Erden als kohlensaure Verbindungen niederzuschlagen, die dann ausgestüßt werden. Man übergießt sie darauf mit etwas Wasser,

und setzt nach und nach so viel Salpetersäure hinzu, sie aufgelöst werden. Damit man aber so viel wie möglich eine vollkommen neutrale Auflösung erhalte, was das aus nothwendig ist, muß man nicht nur die Salpetersäure gegen das Ende sehr vorsichtig zusetzen, sondern zu noch vor jedem Hinzugießen neuer Säure die Flüssigkeit auch zuvor erwärmen, bis keine weitere Einwirkung der Säure statt findet; denn wenn die Auflösung anfängt, der Neutralität zu nähern und nicht sehr verdünnt, lösen sich die Erden in der Kälte nicht mehr ganz vollständig zu einer neutralen Auflösung auf. Die Auflösung wird darauf in einer Flasche, die gut verschlossen werden kann, bis zur gänzlichen Trockenheit abgeraucht, worauf die Flasche sogleich verschlossen wird. Nachdem die Salzmasse erkaltet ist, wird sie mit ungefähr Doppelten ihres Volumens von absolutem Alkohol übergossen, und die Flasche sogleich wieder verschlossen. Öfters umgeschüttelt, die Anwendung von Wärme sorgfältig vermieden. Die salpetersaure Kalkerde löst sich im Alkohol auf, während die salpetersaure Strontianerde ungelöst zurückbleibt. Wenn diese sich völlig abgetrennt hat, bringt man zuerst die Flüssigkeit auf ein gewogenes Filtrum, spült dann die salpetersaure Strontianerde mit absolutem Alkohol darauf, und süßt sie mit absolutem Alkohol aus; während des Durchfiltrirens wird aber der Trichter sorgfältig mit einer Glasscheibe bedeckt, um das Anziehen von Feuchtigkeit zu verhüten. Man trocknet darauf das Filtrum mit der salpetersauren Strontianerde und berechnet aus dem Gewichte derselben den Gehalt an Strontianerde. Zur größeren Sicherheit kann man dieselbe in Wasser auflösen, die Auflösung mit etwas Schwefelsäure versetzen und wieder zur Trockniss abdampfen, darauf die trockne Masse in einem gewogenen Platinschmelzgefäß glühen und wägen, und aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsauren Strontianerde den Gehalt an Strontianerde berechnen.

Die von der salpetersauren Strontianerde abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit, welche die salpetersaure Kalkerde enthält, wird, mit Wasser verdünnt, auf einer Kapselle so lange mäßig erhitzt, bis der Alkohol verjagt worden ist; darauf fällt man durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde. Die erhaltene oxalsaure Kalkerde wird so behandelt, wie es oben angegeben worden ist. Kürzer und einfacher indessen bestimmt man die Kalkerde in diesem Falle, wenn man aus der, von der salpetersauren Strontianerde abfiltrirten, alkoholischen Flüssigkeit die Kalkerde durch Schwefelsäure fällt, und die schwefelsaure Kalkerde mit Spiritus aussüßt.

Trennung der Kalkerde von der Baryterde. — Um Kalkerde von Baryterde zu trennen, kann man sich zweier Methoden bedienen. Die eine Methode besteht darin, daß man die beiden Erden in Chlormetalle unzuändern sucht. Hat man sie im kohlen-sauren Zustande, so übersättigt man sie mit Chlorwasserstoffsäure, und dampft die Flüssigkeit bis zur Trockniß ab. Die trockne Masse glüht man in einem tarirten Platintiegel, doch nicht zu stark und möglichst gegen den Zutritt der Luft geschützt, und wägt sie. War in der Flüssigkeit, welche die Chlormetalle aufgelöst enthält, noch Chlorwasserstoff-Ammoniak, wie dies oft der Fall ist, so wird dies beim Glühen der trocknen Masse verjagt. Die gewogenen Chlormetalle werden in einer Flasche, die mit einem Stöpsel verschlossen werden kann, mit absolutem Alkohol behandelt, wodurch bloß das Chlorcalcium aufgelöst wird, und das Chlorbaryum unaufgelöst zurückbleibt. Wenn die alkoholische Auflösung des Chlorcalciums vom Chlorbaryum abfiltrirt, und dieses mit absolutem Alkohol ausgewaschen worden ist, wird die abfiltrirte Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und so lange gelinde erhitzt, bis der Alkohol sich verflüchtigt hat; darauf fällt man die Kalkerde mit oxalsaurem Ammoniak, und behandelt die gebildete oxalsaure Kalkerde auf die

Weise, wie es oben angegeben ist. Man kann auch einfacher ist, die Kalkerde aus der alkoholischen Flüssigkeit durch Schwefelsäure fällen, und die schwefel Kalkerde mit Spiritus aussüßsen. — Das im Alkohol auflösliche Chlorbaryum löst man in Wasser auf, fällt durch Schwefelsäure schwefelsaure Baryterde auf Auflösung.

Beim Glühen des Chlorecalciums hat man darauf sehen, daß dasselbe möglichst nicht beim Zutritt der Luft geschieht. Das beim Zutritt der Luft stark geglühte Calcium enthält immer etwas kohlensaure und reine Erde. Es ist daher gut, die geglühten Chlormetalle der Behandlung mit Alkohol mit einem Tropfen Chlorschwefelsäure zu betröpfeln.

Die angeführte Methode, Kalkerde von der Baryterde zu trennen, giebt, wenn sie auch mit großer Sorgfalt geführt wird, deshalb kein sehr genaues Resultat, weil Chlorbaryum, selbst wenn es von seinem Krystallwasser befreit worden ist, nicht durchaus unauflöslich in absoluten Alkohol ist. Man hat indessen eine andere Methode, Kalkerde von Baryterde zu trennen, die ein genaueres Resultat giebt, und jener um so mehr vorzuziehen ist, da es dabei ganz gleichgültig ist, in welchen Medien die beiden Erdarten aufgelöst sind, und ob neben ihnen noch alkalische Salze zugegen sind oder nicht.

Sie besteht darin, daß man die Flüssigkeit, in welcher die Erdarten aufgelöst sind, mit vielem Wasser verdünnt, und dann so lange mit Schwefelsäure versetzt, noch ein Niederschlag entsteht. Es wird schwefelsaure Baryterde gefällt; die schwefelsaure Kalkerde hingegen, die im Wasser nicht unauflöslich, sondern nur schwerlich ist, bleibt aufgelöst, wenn die Auflösung hinreichend mit Wasser verdünnt worden ist. War dies nicht geschehen, so enthält die gefällte schwefelsaure Baryterde mehr oder weniger schwefelsaure Kalkerde. Nachdem die Flüssigkeit erwärmt worden ist, und der Niederschlag sich

abgesetzt hat, wird derselbe filtrirt und vollkommen mit Wasser ausgewaschen. Das Auswaschen dauert wegen der Schwerlöslichkeit der schwefelsauren Kalkerde sehr lange, wenn viel von derselben im Niederschlage enthalten war. Es ist kaum nöthig, warmes Wasser zum Ausfüßen anzuwenden, da die schwefelsaure Kalkerde im heißen Wasser nicht leichter auflöslich ist, als im kalten. Nach dem vollständigen Ausfüßen wird das Gewicht der schwefelsauren Baryterde bestimmt; dann sättigt man die abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak, und fällt durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde. Die oxalsäure Kalkerde wird hierauf so behandelt, wie es oben angegeben worden ist.

Wenn man auf diese Weise Baryterde von der Kalkerde trennt, so kann die Flüssigkeit, aus welcher man durch Schwefelsäure die Baryterde fällt, sauer sein, da die schwefelsaure Baryterde in allen verdünnten Säuren unauflöslich ist; sie darf hingegen nicht freies Ammoniak enthalten, weil sich sonst aus der Auflösung der schwefelsauren Kalkerde beim Zutritt der Luft nach und nach an die Wände des Gefäßes kohlensaure Kalkerde absetzen würde, wodurch das Gewicht der schwefelsauren Baryterde vermehrt werden könnte, wenn diese noch nicht von der schwefelsauren Kalkerdeauflösung abfiltrirt worden ist. Enthält daher eine solche Auflösung freies Ammoniak, so muß dieses durch eine Säure übersättigt werden.

Trennung der Kalkerde von der Strontianerde und der Baryterde. — Hat man Kalkerde von Strontian- und Baryterde zu trennen, so verfährt man oft auf folgende Weise: Man fällt sie alle gemeinschaftlich durch kohlensaures Ammoniak, dem etwas reines Ammoniak beigemischt ist, unter Erwärmung, als kohlensaure Erden; diese löst man in Chlorwasserstoffsäure auf, dampft die Auflösung bis zur Trockniß ab, und glüht die trockne Masse; hierauf behandelt man sie mit absolutem Alkohol,

rirten Platintiegel, wodurch alle ammoniakalische S verjagt werden, wenn dieselben in der Flüssigkeit halten sind. Darauf übergießt man die geglähte M sehr vorsichtig mit Schwefelsäure, die mit etwas Wa verdünnt worden ist, dampft das Ganze bis zur Trock ab, und glüht die trockne Masse ein wenig, um die fl schüssig zugesetzte Schwefelsäure zu verjagen. Der R stand wird gewogen; er besteht jetzt aus neutraler sch felsaurer Talkerde, aus deren Gewicht man den Talk gehalt berechnen kann. War schon vorher Schw säure in der Flüssigkeit, so ist es natürlich nicht nö die trockne Masse nach dem ersten Glühen mit Sch felsäure zu übersättigen. Nie muß man jedoch, w ammoniakalische Salze in der Flüssigkeit enthalten s die Schwefelsäure eher hinzusetzen, als bis jene ver worden sind, weil sonst viel schwefelsaures Ammori würde erzeugt werden, das, ohne einen Verlust des R standes zu veranlassen, schwer zu verjagen ist, da es der Verflüchtigung schmilzt und dabei sehr sprüht.

Sind neben der Talkerde noch andere feuerbes dige Bestandtheile, wie z. B. Kalisalze, in der Flüssig und soll darin allein die Talkerde quantitativ besti werden, so fällt man sie durch eine Auflösung von l lensaurem Kali als kohlensaure Talkerde. Da aber neutrale kohlensaure Talkerde, die durch neutrales l lensaures Kali gefällt werden müßte, durch's Wasser zersetzt wird, dafs dabei zweifach kohlensaure Talk welche im Wasser auflöslich ist, gebildet wird, so r man, um dies zu vermeiden, die talkerdehaltige Auflö mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Kali län Zeit hindurch, am besten in einer möglichst geräum Platinschale, kochen, die gefällte kohlensaure Talk filtriren und mit heißem Wasser aussüßen. Das s süßen muß wo möglich nicht unterbrochen werden, d darf man es nicht zu lange fortsetzen, weil die koh saure Talkerde im Wasser durchaus nicht unauflö

ist; doch löst sie sich in heißem Wasser schwerer als in kaltem auf, weshalb man das Wasser zum Aussüßsen so heiß wie nur immer möglich anwenden muß. Nachdem man nun so lange ausgesüßt hat, daß einige Tropfen des Aussüßungswassers, auf Platinblech abgedunstet, nur eine geringe Haut zurücklassen, wird die kohlensaure Talkerde getrocknet, gegläht und gewogen. Durch das Glühen verliert sie ihre Kohlensäure; man darf es daher nicht zu früh unterbrechen.

Da aber etwas Talkerde aufgelöst bleiben könnte, wenn das Kochen nicht lange genug fortgesetzt worden ist, so ist es gut, nach dem Kochen die von der kohlensauren Talkerde abfiltrirte Flüssigkeit in einer Porcellanschale, oder besser in einer Platinschale, bei starker Hitze bis zur Trockniß abzdampfen. Hierbei muß, um einen Verlust durch Sprützen zu vermeiden, vorzüglich zuletzt die Masse umgerührt werden. Die trockne Masse wird mit kochendem Wasser übergossen, wobei oft noch eine kleine Menge kohlensaurer Talkerde ungelöst zurückbleibt, welche auf einem kleinen Filtrum filtrirt und mit heißem Wasser ausgesüßt werden muß.

Da, nachdem die kohlensaure Talkerde durch's Kochen gefällt worden ist, die davon getrennte Flüssigkeit mit dem Ueberschusse des darin enthaltenen kohlensaurer Kali's noch gewöhnlich kleine Antheile von kohlensaurer Talkerde enthält, und deshalb zur Trockniß abgedampft werden muß, so ist es nicht nöthig, die ganze Flüssigkeit nach dem Kochen zu filtriren, sondern man braucht bloß die kohlensaure Talkerde sich absetzen zu lassen, und die noch heiße Flüssigkeit davon abzugießen. Die kohlensaure Talkerde wird dann mit heißem Wasser übergossen, filtrirt und ausgesüßt. Die abgegossene Flüssigkeit und das Aussüßungswasser werden dann rasch zur Trockniß abgedampft.

Bei dem Fällen der Talkerde durch kohlensaures Kali müssen mehrere Vorsichtsmaafsregeln beobachtet werden,

durch deren Unterlassung gewöhnlich sehr große Fehler entstehen und höchst unrichtige Resultate erhalten werden können. Es ist besonders zu bemerken, daß zum Lösen der Talkerde mittelst einer Auflösung von kohlensaurem Kali, und vorzüglich beim Eindampfen der Flüssigkeit bis zur Trockniß, nicht eine gelinde Hitze angewandt werden darf, sondern möglichst Kochhitze, wozwar ein geringes Sprützen schwer vermieden werden kann, indessen doch auch ein Verlust durch Effloreszenz der Salze nicht leicht zu besorgen ist, welcher vorzüglich nur statt findet, wenn man eine salzhaltige Flüssigkeit bei gelinder Hitze eindampft. Bei gelinder Hitze bildet sich ferner eine sehr schwerlösliche Verbindung kohlensaurer Talkerde mit kohlensaurem Kali, wodurch das Gewicht ersterer äußerst bedeutend vermehrt wird, gleich die Verbindung in bedeutender Menge vom Wasser aufgelöst wird. Durch's Glühen wird diese Verbindung zersetzt, indem die Talkerde dadurch ihre Kohlensäure verliert, und Wasser löst aus der geglühten Masse kohlensaures Kali, mit Hinterlassung von Talk auf. Es ist daher immer nothwendig, die geglühte Talkerde nach dem Wägen, um sie auf Reinheit zu prüfen, mit Wasser zu behandeln, um zu sehen, ob dieses kohlensaures Kali aufnimmt. Ist dies der Fall, so muß die Talkerde, nach Aussüßung mit heißem Wasser, einmal geglüht und gewogen werden.

Hat man sich von der Abwesenheit des Kali's in der Talkerde überzeugt, so muß man sie nach dem Wägen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auflösen. Ist die Talkerde durch kohlensaures Kali gefällt worden, so bleibt nach der Auflösung in der Säure gewöhnlich eine geringe Menge von Kieselsäure ungelöst, welche man filtriren, aussüßiglühen, ihrem Gewicht nach bestimmen, und dasselbe vom Gewicht der Talkerde abziehen muß, um die richtige Menge von letzterer zu erhalten. Dieser Gehalt an Kieselsäure in der Talkerde rührt in fast allen Fällen vom kohl-

sauren Kali her, welches sehr schwer vollkommen rein von Kieselsäure zu erhalten ist.

Sind in der talkerdehaltigen Flüssigkeit bedeutende Mengen von Chlorwasserstoff-Ammoniak oder von andern ammoniakalischen Salzen, so wird durch kohlensaures Kali die ganze Menge der Talkerde erst dann gefällt, wenn durch das kohlensaure Kali die ammoniakalischen Salze zersetzt worden sind. Dies geschieht aber erst vollständig, wenn ein Uebermaafs von kohlensaurem Kali hinzugesetzt worden ist, das Ganze bis zur Zersetzung der ammoniakalischen Salze anhaltend erwärmt und dann gekocht wird. Oft aber täuschen sich Ungeübte in der Menge des hinzuzusetzenden kohlensauren Kali's. Um zu sehen, ob man die hinreichende Menge desselben zu der talkerdehaltigen Flüssigkeit hinzugegan hat, erhitzt man die Flüssigkeit so lange, bis sie während des Erwärmens keinen Ammoniakgeruch mehr entwickelt, darauf fügt man wiederum etwas kohlensaures Kali hinzu. Entsteht dadurch in der Wärme ein neuer Ammoniakgeruch, so war noch nicht die hinreichende Menge von kohlensaurem Kali vorhanden; man muß darauf wiederum so lange erwärmen, bis kein Ammoniakgeruch mehr zu bemerken ist, und dann wiederum kohlensaures Kali hinzufügen, um zu sehen, ob eine neue Entwicklung von Ammoniak dadurch statt findet. Wird die von der kohlensauren Talkerde abgegossene Flüssigkeit bis zur Trockniß abgedampft, und die abgedampfte Masse mit Wasser übergossen, so muß dieses das geröthete Lackmuspapier sehr stark bläuen. Bleibt die Farbe desselben unverändert, so ist dies ein Beweis, daß man zur Zersetzung der ammoniakalischen Salze nicht die gehörige Menge des kohlensauren Kali's hinzugefügt habe, und daß ein neuer Zusatz desselben nothwendig ist, um alle Talkerde aus der Flüssigkeit zu scheiden.

Man hat früher bei diesen Untersuchungen, nachdem man nach einem Zusatze von kohlensaurem Kali durch's

Kochen die Talkerde gefällt hatte, das Ganze, ohne die Talkerde zu trennen, bis zur Trockniß abgedampft, dann die trockne Masse mit heißem Wasser übergoß und nun die ungelöste kohlensaure Talkerde filtrirt. Die Methode ist indessen, nach v. Bonsdorf, nicht so wie die so eben angeführte. Es scheint sich nämlich oben erwähnte Doppelsalz von kohlensaurer Kali-Talkerde auch bei einer gewissen Temperatur in der trocknenden Masse durch Einwirkung des überschüssigen kohlensauren Kali's auf die gefällte kohlensaure Talkerde zu bilden.

Statt des kohlensauren Kali's kann man sich in allen Fällen des reinen Kali's bedienen, welches sogar die Talkerde besser niederschlägt als das kohlensaure. Man erhält aber dann reine Talkerde, die im Wasser leicht löslich ist, als die kohlensaure, obgleich sie auch, diese, vom kochenden Wasser schwerer gelöst wird, als vom kalten.

Das kohlensaure Natron kann man mit gleichem Erfolge statt des kohlensauren Kali's anwenden. Mosander hat zwar angegeben, daß das kohlensaure Natron sich nicht zur quantitativen Ausscheidung der Talkerde eigne, weil es mit der kohlensauren Talkerde ein Doppelsalz bildet, welches durch's Kochen nicht zersetzt wird und welches im Wasser noch leichtlöslicher, als das entsprechende Kalisalz sei; v. Bonsdorf (Poggendorff's Annal., Bd. XVIII. S. 128.) hat indessen später gezeigt, daß das kohlensaure Natron, unter den oben beschriebenen Vorsichtsmaafsregeln, die Talkerde eben so vollständig fällt, wie das kohlensaure Kali. Es ist indessen nicht zu läugnen, daß die erwähnten Vorsichtsmaafsregeln bei Anwendung von kohlensaurem Natron noch häufiger angewandt werden müssen, als bei Anwendung von kohlensaurem Kali, da ersteres noch eine größere Neigung als letzteres hat, mit der kohlensauren Talkerde eine schwer lösliche Doppelverbindung zu bilden. Indessen hat die

wendung des kohlensauren Natrons den großen Vorthail, daß, da dasselbe immer frei von Kieselsäure ist, letztere nicht die gefällte Talkerde verunreinigt. Dieselbe löst sich daher, wenn man sie durch kohlensaures Natron gefällt hat, nach dem Glühen ohne Rückstand in Chlorwasserstoffsäure auf, selbst wenn man sie aus kieselsäurehaltigen Substanzen geschieden hat.

Eine zweite Methode, die Talkerde aus ihren Auflösungen zu fällen, ist die durch eine Auflösung von phosphorsaurem Natron mit einem Zusatze von Ammoniak. Es ist gleichgültig, ob man dazu reines oder kohlensaures Ammoniak anwendet. Nach der Fällung läßt man das Ganze an einem erwärmten Orte längere Zeit, wenigstens zwölf Stunden hindurch, stehen. Es bildet sich dann ein Niederschlag von halb phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde, die sich erst nach längerer Zeit, als ein etwas krystallinischer Niederschlag, absetzt. Dieser Niederschlag ist, obgleich er sich spät bildet, vollständig unauflöslich in einer Flüssigkeit, welche phosphorsaure Salze aufgelöst enthält; aber im bloßen Wasser ist er nicht unauflöslich. Man muß daher das Auswaschen des Niederschlages nicht zu lange fortsetzen. Geschieht dies, so trübt sich das Auswaschungswasser, wenn es sich mit der früher filtrirten Flüssigkeit mengt, welche phosphorsaures Natron enthält. Erst durch Uebung kann man wissen, wann man mit dem Ausfüßen des Niederschlages aufhören muß. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag geglüht, wodurch er seinen Wasser- und Ammoniakgehalt verliert, und sich in neutrale phosphorsaure Talkerde verwandelt. Beim Glühen des Niederschlages zeigt sich eine Feuererscheinung. Nach den Tabellen berechnet man den Gehalt der Talkerde in der phosphorsauren Talkerde.

Wegen der geringen Auflöslichkeit der halb phosphorsauren Ammoniak-Talkerde wendet man bei sehr genauen Untersuchungen besser das kohlensaure Alkali zur Fällung der Talkerde an, als die Auflösung des phos-

phorsäuren Natrons mit einem Zusatze von Ammoniak. Bei Untersuchungen aber, bei welchen man das Resultat schnell haben will, ist die letztere Methode der Trennung mit kohlensaurem Alkali vorzuziehen. Auch ist dann anzurathen, wenn in der talkerdehaltigen Flüssigkeit eine sehr große Menge von ammoniakalischen Salzen, und nur wenig Talkerde enthalten ist.

Wenn man aus einer Flüssigkeit, unter den oben beschriebenen Vorsichtsmaafsregeln, durch eine Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron die Talkerde getrennt und ausgesüfst hat, so kann man, statt die davon getrennte Flüssigkeit mit dem Ueberschusse des kohlensauren Alkali's bis zur Trocknifs abzdampfen, die darin enthaltenen kleinen Mengen durch eine Auflösung in phosphorsaurem Natron mit einem Zusatze von Ammoniak niederschlagen. Diese Methode hätte den Vorteil, dafs man durch sie das Abdampfen der Flüssigkeit bis zur Trocknifs ganz umgehen könnte; doch mufs man sie aus dem Grunde nicht immer anwenden, weil oft in der Flüssigkeit bei Unterlassung einiger Sorgfalt, aus oben angeführten Gründen, eine bedeutende Menge von Talkerde enthalten sein könnte, die mit minderer Genauigkeit als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde bestimmt werden kann. Uebrigens müssen die geübten immer eine Flüssigkeit, aus welcher sie die Talkerde durch kohlensaures Alkali vollständig gefällt zu haben glauben, durch eine Auflösung in phosphorsaurem Natron mit einem Zusatze von Ammoniak prüfen, ehe sie dieselbe fortwerfen.

Da es schon sehr schwierig ist, den Gehalt der Talkerde genau zu bestimmen, wenn sie allein in einer Flüssigkeit enthalten ist, so vermehren sich die Schwierigkeiten noch bedeutend, wenn sie von anderen Substanzen quantitativ getrennt werden soll.

Trennung der Talkerde von der Kalkerde.
— Sind in einer Flüssigkeit Kalkerde und Talkerde

halten, so geschieht die Trennung nach mehreren Methoden, unter denen die folgende am häufigsten angewandt wird. Sind in der Flüssigkeit, die Kalkerde und Talkerde enthält, außerdem noch Chlorwasserstoff-Ammoniak oder andere ammoniakalische Salze enthalten, was sehr häufig der Fall ist, so verdünnt man dieselbe gehörig mit Wasser, und setzt dann reines Ammoniak, jedoch im möglichst kleinsten Ueberschusse, hinzu. Wenn keine ammoniakalische Salze vorhanden sind, so setzt man zu der Flüssigkeit eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak; jedoch wenn die Flüssigkeit sauer ist, so hat man auch dies nicht nöthig, da durch die Sättigung mit Ammoniak genug des ammoniakalischen Salzes entsteht. Es entsteht dann durch Ammoniak kein Niederschlag, wenn ammoniakalische Salze in gehöriger Menge vorhanden waren; entsteht indessen doch ein geringer Niederschlag, aus Mangel einer hinreichenden Menge eines ammoniakalischen Salzes, so löst man ihn durch eine Säure, z. B. Chlorwasserstoffsäure, auf, und übersättigt die Flüssigkeit von Neuem mit Ammoniak, wodurch nun kein Niederschlag mehr entstehen wird. Die Kalkerde wird nun durch Oxalsäure oder oxalsaures Ammoniak aus der Flüssigkeit auf die Weise gefällt, wie es S. 19. angeführt worden ist. Die Talkerde wird dadurch nicht gefällt, weil die Gegenwart von ammoniakalischen Salzen es verhindert, obgleich die oxalsaure Talkerde für sich im Wasser so gut wie unauflöslich ist. Aus der von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit wird die Talkerde durch kohlensaures Kali oder kohlensaures Natron nach den vorher beschriebenen Methoden geschieden.

Eine andere Methode, von R. Phillips und Cooper angegeben (*The quarterly Journal etc. Vol. VII. pag. 392.*), ist dicse: Man fällt, wenn in der zu untersuchenden Flüssigkeit, außer Kalkerde und Talkerde, noch andere feuerbeständige Bestandtheile, wie z. B. Alkalien, enthalten sind, beide Erden durch kohlensaures Kali oder

Natron; darauf übergießt man die trockne Masse mit warmem Wasser und süßt die kohlensauen Erden mit kochendem Wasser aus. Man übersättigt sie dann vollständig mit verdünnter Schwefelsäure, dampft Alles bis zur Trockniss ab, und glüht die trockne Masse in einer gerirten Platintiegel schwach, um die überschüssige Schwefelsäure vollständig zu verjagen. Sind in der Auflösung hingegen, aufser der Kalkerde und Talkerde, keine beständige Bestandtheile, und sind diese Erden an Säuren gebunden, die durch Schwefelsäure verjagt werden können, so dampft man sie bis zur Trockniss ab, wenn ammoniakalische Salze vorhanden sind, die in der Masse, um diese zu verflüchtigen, behandelt sie dann mit verdünnter Schwefelsäure und glüht sie wieder, um den Ueberschuss der Schwefelsäure zu verjagen. Die geglühte Masse wird gewogen und mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde digerirt. Diese löst nur die schwefelsaure Talkerde auf, und läßt die schwefelsaure Kalkerde ungelöst zurück, die mit der gesättigten Auflösung der schwefelsauren Kalkerde so lange ausgesüßt wird, bis man glaubt, daß sie keine schwefelsaure Talkerde mehr enthalten könne. Hierauf glüht man die rückständige schwefelsaure Kalkerde und wägt sie; durch den Gewichtsunterschied findet man dann die Menge der schwefelsauren Talkerde, und berechnet aus den schweren Salzen die Menge der in ihnen enthaltenen Talkerde. Diese Methode, die in manchen Fällen sehr vortheilhaft angewandt werden kann, ist etwas unsicherer, als die zuerst angegebene. Man kann nicht wissen, wann alle schwefelsaure Talkerde ausgewaschen ist, und dann bleibt das Filtrum der schwefelsauren Kalkerde, getränkt mit der Auflösung derselben, zurück, wodurch das Gewicht derselben nothwendig um etwas vermehrt werden muß, wird deshalb nur selten angewandt.

Eine dritte Methode, die Talkerde von der Kalkerde zu trennen, besteht darin, daß man beide in verdünnter Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure, auflöst, :

sauren Auflösung Schwefelsäure, und darauf so viel Alkohol hinzusetzt, daß dieselbe dadurch bis zur Stärke eines sehr schwachen Spiritus verdünnt wird. Die gebildete schwefelsaure Kalkerde, welche in demselben ganz unauflöslich ist, wird mit Spiritus, der so schwach wie Brantwein ist und schwefelsaure Talkerde nicht fällen, aber auch schwefelsaure Kalkerde nicht auflösen kann, angestüßt. Die von der schwefelsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit wird längere Zeit erwärmt, um den Alkohol durch schwache Erhitzung zu verjagen, und darauf aus derselben die Talkerde gefällt. Waren beide Erden in einer sehr verdünnten Flüssigkeit enthalten, so muß dieselbe durch Abdampfen so weit concentrirt werden, daß hinzugesetzter Alkohol damit schwachen Spiritus bildet. Die Flüssigkeit darf indessen, nach dem Zusatze von Schwefelsäure, außer der schwefelsauren Kalkerde, nicht andere Substanzen enthalten, die in Spiritus unauflöslich sind. — Diese Methode ist vorzüglich anzuwenden, wenn die beiden zu trennenden Erden an Phosphorsäure gebunden sind, oder Phosphorsäure in der Flüssigkeit enthalten ist, in welcher sie aufgelöst sind. In diesem Falle muß aber, nach der Trennung der schwefelsauren Kalkerde und Entfernung des Alkohols, die Talkerde als basisch phosphorsaure Ammoniak-Talkerde gefällt werden.

Andere Methoden, Kalkerde von Talkerde zu scheiden, können hier füglich übergangen werden, da sie nicht ein so zuverlässiges Resultat geben, wie die beschriebenen.

Trennung der Talkerde von der Strontianerde und der Baryterde. — Die Trennung der Strontianerde und der Baryterde von der Talkerde ist mit keiner Schwierigkeit verbunden. Sind sie in einer Flüssigkeit enthalten, so schlägt man die Strontianerde und die Baryterde als schwefelsaure Strontianerde und Baryterde nieder, worauf man aus der abfiltrirten Flüssigkeit die Talkerde entweder als schwefelsaure bestimmt, oder sie

durch kohlensaures Kali auf die Weise niederschlägt, es oben angegeben worden ist. — Da die schwefelsaure Strontianerde nicht so vollkommen unlöslich im Wasser wie die schwefelsaure Baryterde ist, so wird auf diese Weise die Baryterde weit besser von der Talkerde getrennt, als die Strontianerde.

Trennung der Talkerde von den Alkalien. — Die Trennung der Talkerde von den feuerbeständigen Alkalien ist sehr schwierig. Man verwandelt die Talkerde und das feuerbeständige Alkali in schwefelsaure Salze, was sehr leicht geschehen kann. Sind das Alkali und die Talkerde in einer Flüssigkeit aufgelöst, die Schwefelsäure, aber ammoniakalische Salze enthält, so wird die Auflösung bis zur Trockniss abgedampft, bis zur Verjagung der ammoniakalischen Salze geglüht, und dann die geglühte Masse mit Schwefelsäure behandelt. Setzt man vor der Entfernung der ammoniakalischen Salze Schwefelsäure zur Flüssigkeit, so entsteht zu viel schwefelhaftes Ammoniak, dessen Verjagung durch's Glühen fast immer mit Verlust der rückständigen Masse verknüpft ist. Das schwefelsaure Alkali und die schwefelsaure Talkerde werden zur Verjagung der überschüssigen Schwefelsäure schwach geglüht. Um das zweifach schwefelsaure Alkali vollständig in neutrales schwefelsaures Alkali zu verwandeln, wird darauf die Masse mit etwas kohlensaurem Ammoniak auf die Weise behandelt, wie es S. 3. geschildert worden ist.

Die neutralen schwefelsauren Salze des Alkali's der Talkerde werden gewogen und in Wasser aufgelöst. Zu der Auflösung setzt man so lange eine Auflösung essigsaurer Baryterde, die vollkommen frei von Chlorbaryum sein muß, hinzu, bis alle Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt worden ist. Man erwärmt das Ganze, filtrirt die schwefelsaure Baryterde ab, dampft die abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trockniss ab, und glüht die trockne Masse in einer Platinschale. Hierdurch ver-

lösung von kohlensaurem Natron auf die Art fällen, es oben beschrieben ist, und aus der von der Talk abfiltrirten Flüssigkeit das Lithion als phosphorsaures tron-Lithion auf die Weise niederschlagen, wie es S. 11., angegeben worden ist.

Liebig (Annalen der Pharmacie, Bd. XI. S. 5) hat zur Trennung der Talkerde vom Kali und Na eine andere Methode vorgeschlagen. Man verbindet Basen mit Schwefelsäure, macht die Lösung neutral, fällt sie mit einer Auflösung von Schwefelbaryum, durch alles Kali oder Natron von der Talkerde abgeschieden wird. Erstere bleiben als Schwefelkalium, Schwefelnatrium gemengt mit dem überschüssig zugegebenen Schwefelbaryum in der Auflösung. Diese wird mit Schwefelsäure zersetzt, die schwefelsaure Baryterde filtrirt, und aus der davon getrennten Flüssigkeit schwefelsaure Alkali durch Abdampfen erhalten. — der durch Schwefelbaryum erzeugten Fällung wird Talkerde durch eine Säure, am besten durch Schwefelsäure, ausgezogen, und durch Filtriren von der schwefelsauren Baryterde getrennt. Die Talkerde kann so als schwefelsaure Talkerde bestimmt werden.

Zum Füllen nimmt man krystallisirtes und mit dem Wasser abgewaschenes Schwefelbaryum, so wie sich aus einer gewöhnlichen heißen Auflösung eines geglühten Gemenges von schwefelsaurer Baryterde Kohle absetzt.

Die Anwendung des Baryterdehydrats statt des Schwefelbaryums giebt dasselbe Resultat.

Die Trennung der feuerbeständigen Alkalien von Talkerde hat weniger Schwierigkeiten, wenn diese Basen an Salpetersäure gebunden sind. Man glüht die salpetersauren Salze, was in einem Platintiegel geschehen kann, wenn nach der ersten Einwirkung der Hitze zu der geglühten Masse etwas trocknes kohlensaures Ammoniak gesetzt und das Ganze vorsichtig stark geglüht wird. D

vollendeter Einwirkung der Hitze behandelt man den Rückstand mit Wasser, das die Alkalien als kohlensaure Salze auflöst und die Talkerde ungelöst zurückkläfst.

Auch wenn die Alkalien und die Talkerde an Oxalsäure oder an eine organische Säure gebunden sind, ist die Trennung mit weniger Schwierigkeiten verbunden, da durch das Glühen die Alkalien in kohlensaure Salze verwandelt werden, und sich dann durch Wasser von der Talkerde trennen lassen.

Sind die Alkalien und die Talkerde als Chlormetalle in einer Flüssigkeit enthalten, so hatte man sonst, um beide von einander zu trennen, Alles zur Trockniss abgedampft, und die trockne Masse geglüht, wodurch der größte Theil des Chlormagnesiums, durch das Krystallisationswasser desselben, in Talkerde, unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure, verwandelt wird. Durch Wasser schied man dann das alkalische Chlormetall von der Talkerde.

Diese Methode kann zwar oft bei qualitativen Untersuchungen mit Vorthail angewandt werden, sie giebt indessen bei quantitativen Analysen ganz unrichtige Resultate, indem selbst nach lange anhaltendem Glühen ein nicht unbeträchtlicher Theil des Chlormagnesiums unzersetzt bleibt, und sich mit dem alkalischen Chlormetall in Wasser auflöst. Dies ist auch der Fall, wenn man das stark geglühte Salz mit starkem Weingeist behandelt, der das unzersetzte Chlormagnesium eben so wie das Wasser auflöst, während er die gebildete Talkerde ungelöst zurückkläfst.

Wenn man indessen die Mischung von Chlormagnesium mit dem alkalischen Chlormetall anhaltend in einem kleinen Platintiegel über der Lampe mit doppeltem Luftzuge geglüht hat, dann ein Stückchen von kohlensaurem Ammoniak auf das geglühte Salz legt, und dasselbe wiederum stark glüht, so kann man auf diese Weise, wenn man das Glühen mit dem Ammoniaksalze mehrere

Male wiederholt hat, und vor dem Glühen jedesmal das Salz mit einem oder einigen Tropfen Wasser befeuchtet, das Chlormagnesium fast ganz vollständig in Talkerde verwandeln. Behandelt man den geglühten Rückstand, nachdem derselbe durch erneute Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak und Wasser nicht mehr von seinem Gewichte verloren hat, mit Wasser, so löst dieses das alkalische Chlormetall, und nur eine unwägbare Spur von Talkerde auf. Die Talkerde, welche ungelöst zurückbleibt und nach Auflösung in Salpetersäure durch salpetersaure Silberoxydauflösung nur unwägbare Spuren von Chlor zeigt, wird dem Gewichte nach bestimmt. — Es ist gut beim Glühen den Deckel auf den Platintiegel zu legen, um so lange als möglich das Gas des kohlensauren Ammoniaks zurückzuhalten, und um den Zutritt der Luft so viel wie möglich zu vermeiden.

Bei Behandlung von einigen Grammen einer Mischung von Chlormagnesium und einem alkalischen Chlormetall muß die Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak und Wasser ungefähr 8 Mal wiederholt werden. Der unvermeidliche Verlust des alkalischen Chlormetalls beträgt nach dieser Methode noch nicht 1 Procent. — Es versteht sich von selbst, daß in den zu trennenden Chlorverbindungen keine Spur von Schwefelsäure enthalten sei.

Obgleich Chlorkalium und Chlornatrium beim Zutritt der Luft beim Glühen etwas flüchtig sind, so sind sie es nicht, wenn man sie in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak und Wasser so viel wie möglich beim Ausschluss der atmosphärischen Luft glüht. In dieser Hinsicht hat man daher hierbei keinen Verlust von alkalischem Chlormetall zu befürchten.

Chlorlithium läßt sich indessen auf diese Weise nicht ohne Verlust vom Chlormagnesium trennen. Nach Behandlung der auf erwähnte Weise geglühten Masse mit Wasser, erhält man durch dieses nur ungefähr 93 Procent von der wirklichen Menge des Chlorlithiums. Die

Ursache davon ist, daß wenn Chlorlithium zu wiederholten Malen mit kohlensaurem Ammoniak geglüht wird, ein Theil davon in kohlensaures Lithion verwandelt wird, das wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht mit Sicherheit von der Talkerde getrennt werden kann. Dies ist in einem weit größeren Maasse der Fall, als wenn Chlorlithium allein beim Zutritt der Luft lange geglüht wird.

Da Chlorcalcium durch Glühen mit kohlensaurem Ammoniak weit bedeutender als Chlorlithium verändert wird, und sich dadurch eine nicht unbeträchtliche Menge von kohlensaurer Talkerde bildet, so kann Chlorcalcium und Chlormagnesium von einander nicht auf die angeführte Art, wie letzteres von Chlorkalium und Chlornatrium, getrennt werden.

VIII. Aluminium.

Bestimmung des Aluminiums und der Thonerde. — Die Thonerde wird aus ihren Auflösungen durch kohlensaures und reines Ammoniak gefällt. Der Niederschlag ist sehr voluminös und läßt sich schwer aussüßen, was am besten mit warmem Wasser geschieht; er schwindet beim Trocknen außerordentlich zusammen, und muß erst sehr gut getrocknet worden sein, ehe man ihn glühen und wägen kann. Das Glühen muß mit Behutsamkeit geschehen, weil die getrocknete Thonerde dabei manchmal decrepitirt, und so einen Verlust verursachen kann.

Von den beiden genannten Fällungsmitteln ist das kohlensaure Ammoniak das beste, und muß dabei immer angewandt werden, wenn es nicht nöthig ist, die Gegenwart von Kohlensäure zu vermeiden. Selbst wenn man eine neutrale Auflösung von Thonerde durch kohlensaures Ammoniak oder andere kohlensaure Alkalien niederschlägt, so entsteht ein Brausen von Kohlensäure, weil diese sich nicht mit der Thonerde verbindet. Reines Ammoniak schlägt zwar die Thonerde gut nieder, und

mufs in sehr vielen Fällen angewandt werden, wenn man sich nicht des kohlensauren Ammoniak's bedienen kann; man mufs aber vermeiden, einen sehr grofsen Ueberschufs davon zur Flüssigkeit zu setzen, weil dadurch Spuren von Thonerde aufgelöst werden können. Denn filtrirt man den Niederschlag ab, und erwärmt die abfiltrirte Flüssigkeit so lange, bis der Ueberschufs des Ammoniak's sich verflüchtigt hat, so scheiden sich manchmal unbedeutende, oft beinahe ganz unwägbare, Flocken von Thonerde ab.

Kohlensaures Kali oder Natron als Fällungsmittel für Thonerde zu benutzen, ist sehr unzweckmäfsig. Bei Schmelzen zwar fällt die Thonerde ziemlich vollkommen in der Kälte nieder, doch ist es auferordentlich schwer, ja fast unmöglich, die letzten Spuren des Kali's oder Natron's von der Thonerde durch Auswaschen zu trennen, wodurch man beim Wägen der Thonerde ein etwas gröfseres Gewicht erhält, als man eigentlich erhalten sollte. Da man gezwungen gewesen, die Thonerde durch kohlensaures Kali oder Natron niederschlagen, so mufs man bei genauen quantitativen Analysen die niedergeschlagene und abfiltrirte Thonerde noch einmal durch eine Säure, z. B. durch Chlorwasserstoffsäure, auflösen und durch kohlensaures Ammoniak wieder fällen. — In kochenden, sehr concentrirten Auflösungen von kohlensaurem Kali oder Natron ist die Thonerde etwas auflöslich.

Die Thonerde kommt in der Natur als Corundum in einem solchen Zustande der Dichtigkeit vor, dafs sie durch Säuren nicht angegriffen wird. Auch durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali oder Natron wird sie nachher durch Säuren nicht auflöslich. Von gleicher Art der Dichtigkeit sind manche in der Natur vorkommende Verbindungen der Thonerde mit einigen Basen, in welchen die Thonerde gegen letztere die Rolle einer Säure vertritt. Eine solche Verbindung ist die der Thonerde mit der Talkerde, welche Spinell heifst. Diese können nur durch

sei, die Thonerde, wenn sie durch ein Kalisalz gelöst worden ist, noch einmal in Chlorwasserstoffsäure auflösen, und aus der Auflösung die Thonerde durch Ammoniak, oder besser durch kohlen-saures Ammoniak zu fällen. Wenn man daher die gefällte Thonerde genug ausgesüßt hat, legt man das feuchte Filtrum mit dem Niederschlage in ein Becherglas, löst ihn in Chlorwasserstoffsäure auf, filtrirt die Auflösung, süßt das Filtrum und fällt die Thonerde von Neuem. — Die Auflösung der Talkerde im zweifach kohlen-sauren Kali kocht man längere Zeit. Es entwickelt sich durch's Kochen eine beträchtliche Menge von Kohlensäure, weshalb dasselbe in einem ziemlich geräumigen Gefäße geschehen muß, um durch die mit Brausen entwickelte Kohlensäure keinen Verlust zu erleiden. Am besten kocht man die Auflösung zuerst in einem Kolben, und wenn das Braun nachgelassen hat, fährt man mit dem Kochen in einer Platinschale fort. Es wird dadurch der größte Theil der Talkerde als kohlen-saure Talkerde gefällt. Die kleine Menge von Talkerde, welche durch hinlängliches Kochen nicht gefällt worden ist, wird entweder durch rasches Abdampfen der Flüssigkeit bis zur Trockniß, oder durch eine Auflösung von phosphorsauerm Natron mit einem Zusatze von Ammoniak erhalten.

Trennung der Thonerde von der Kalkerde — Die Trennung der Thonerde von der Kalkerde ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Die Auflösung beider wird mit reinem Ammoniak übersättigt, wodurch bloß die Thonerde gefällt wird. Hierbei muß nun eine Vorsichtsmaafsregel beobachtet werden, durch die Nichtachtung bei quantitativen Analysen sehr oft die deutendsten Fehler entstehen können. Es wird nämlich durch Ammoniak bekanntlich die Kalkerde nicht gefällt, indessen wenn eine Auflösung, die Kalkerde enthält, mit Ammoniak übersättigt wird, so zieht sie nach kurzer oder längerer Zeit Kohlensäure aus der atmosphärischen

Luft an, und es scheiden sich sandartige Krystalle von kohlensaurer Kalkerde ab, die zum Theil sich aus der Flüssigkeit absetzen, zum Theil sich so fest an die Wände des Glases ansetzen, daß die grössere Menge derselben durch mechanische Mittel nicht vollständig davon losgemacht werden kann. Die schnellere oder langsamere Bildung derselben hängt davon ab, ob Ammoniak im grösseren oder geringeren Ueberschusse vorhanden, oder ob die Auflösung sehr verdünnt oder wenig verdünnt ist. Wenn man daher Thonerde von Kalkerde durch Ammoniak trennen will, so muß man einen bedeutenden Ueberschuss desselben vermeiden; man muß ferner die gefällte Thonerde so schnell wie möglich abfiltriren, damit sie nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde, und während des Filtrirens den Trichter mit einer Glasplatte sorgfältig bedecken, um den Zutritt der atmosphärischen Luft so viel wie möglich zu vermeiden. — Man muß auch sich eines Ammoniaks bedienen, welches frei von kohlensaurem Ammoniak ist. Lange Zeit aufbewahrtes Ammoniak ist nicht frei von dieser Verunreinigung.

Aus der von der Thonerde abfiltrirten Flüssigkeit fällt man nun die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak. Die erhaltene geglühte Thonerde wird gewogen, darauf übergießt man sie mit etwas Wasser, und setzt dann concentrirte Chlorwasserstoffsäure hinzu; entsteht dadurch ein Brausen, so ist die Thonerde mit kohlensaurer Kalkerde verunreinigt. Man muß dann die Thonerde vollständig in der Säure auflösen, sie aus der Auflösung durch Ammoniak wiederum mit den erwähnten Vorsichtsmaafsregeln fällen, und die filtrirte, eine kleine Menge Kalkerde enthaltende, Flüssigkeit zu jener mischen, welche die grössere Menge davon enthält. Uebergießt man indessen die geglühte Thonerde unmittelbar mit Chlorwasserstoffsäure, so kann oft ein geringes Brausen auf die Weise entstehen, daß Luftblasen aus der Erde durch die Säure ausgetrieben werden; man kann diese für Kohlensäure und die

Thonerde für kalkerdehaltig halten. Uebergießt man indessen die Thonerde zuerst mit Wasser, so wird durch dieses die Luft ebenfalls ausgetrieben, und entsteht später durch hinzugefügte Chlorwasserstoffsäure ein neues geringes Brausen, so rührt dieses von Kohlensäure her, und die Thonerde ist in diesem Falle kalkerdehaltig.

Trennung der Thonerde von der Talkerde und Kalkerde. — Hat man Thonerde von Kalkerde und Talkerde zu trennen, so setzt man gewöhnlich zu der Auflösung Chlorwasserstoff-Ammoniak, und fällt dann die Thonerde durch reines Ammoniak, welches frei von jeder Spur von kohlensaurem Ammoniak sein muß. Ist die Auflösung sehr sauer, so ist der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak nicht nöthig, weil durch die Uebersättigung derselben mit Ammoniak genug eines ammoniakalischen Salzes entsteht. Die gefällte Thonerde wird schnell, und gegen den Zutritt der Luft geschützt, abfiltrirt, damit sie nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak. Die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun die größte Menge der Talkerde; eine kleinere Menge derselben ist mit der Thonerde gemeinschaftlich niedergefallen. Diese wird auf die Art, wie es oben beschrieben worden ist, in reiner Kaliauflösung aufgelöst, wodurch man diese kleine Menge Talkerde von ihr trennt, die man in Chlorwasserstoffsäure auflöst. Diese Auflösung vereinigt man mit der Flüssigkeit, welche von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirt worden ist, und welche die größte Menge von Talkerde enthält. Die Talkerde wird nun durch kohlensaures Kali oder Natron auf die Weise niedergeschlagen, wie es oben angeführt worden ist.

Eine zweite Methode, die Trennung dieser Erden zu bewirken, ist die, daß man zu der Auflösung eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali oder Natron setzt, wodurch man nur die Thonerde niederschlagen, und

die Kalkerde und Talkerde aufgelöst zu erhalten sucht. Die von der Thonerde abfiltrirte Flüssigkeit kann bis zur Trockniss abgedampft werden. Wenn man die trockne Masse darauf mit heissem Wasser behandelt, so bleiben kohlen saure Kalkerde und Talkerde zurück; man trennt diese nach einer der Methoden, die bei der quantitativen Bestimmung der Talkerde angegeben sind. In diesem Falle ist jedoch wohl die Methode, beide Erden im schwefelsauren Zustande durch schwefelsaure Kalkerdeauflösung zu trennen, die vortheilhafteste.

Bei dieser Trennung der Thonerde von der Kalkerde und Talkerde ist noch zu bemerken, dass sie nur dann anwendbar ist, wenn eine ausserordentlich kleine Menge von Kalkerde zugegen ist. Durch das zweifach kohlen saure Kali werden die Kalkerde und Talkerde in zweifach kohlen saure Salze verwandelt. Die zweifach kohlen saure Talkerde ist im Wasser sehr leicht auflöslich, die zweifach kohlen saure Kalkerde hingegen ist darin schwerlöslich, obwohl auflöslicher in freier Kohlensäure. Wenn daher die Menge der Kalkerde etwas beträchtlich ist, so muss man die Auflösung, ehe man sie mit zweifach kohlen saurem Kali vermischt, mit sehr vielem Wasser verdünnen; und dennoch hat man zu befürchten, dass die gefällte Thonerde zweifach kohlen saure Kalkerde enthält. — Ist die Auflösung, in welcher die Erden enthalten sind, ziemlich sauer, so ist es nicht nöthig zur Fällung der Thonerde zweifach kohlen saures Alkali anzuwenden. Das einfach kohlen saure Kali oder Natron thut dann dieselben Dienste, indem die Kohlensäure des zuerst hinzugefügten kohlen sauren Alkali's sich mit dem später hinzugesetzten zu Bicarbonat verbindet.

Trennung der Thonerde von der Strontianerde. — Zur Trennung der Thonerde von der Strontianerde bedient man sich des reinen Ammoniaks, eben so wie bei der Trennung der Thonerde von der Kalkerde. Auch hier ist dieselbe Vorsichtsmaafsregel zu beob-

achten. Man muß die gefällte Thonerde sehr schnell und gegen den Zutritt der Luft geschützt filtriren, da sie nicht durch kohlensaure Strontianerde verunreinigt werde; denn Auflösungen von Strontianerde, wenn sie mit Ammoniak gemischt sind, ziehen, wie die Kalkauflösungen unter gleichen Umständen, Kohlensäure der atmosphärischen Luft an.

Trennung der Thonerde von der Baryterde. — Die Trennung der Thonerde von der Baryterde geschieht durch Schwefelsäure, wodurch die Baryterde gefällt wird. Aus der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit wird die Thonerde durch Ammoniak, oder besser durch kohlensaures Ammoniak niedergeschlagen.

Trennung der Thonerde von den Alkalien. — Die Trennung der Thonerde von den feuerbeständigen Alkalien geschieht durch Ammoniak, oder besser durch kohlensaures Ammoniak, wodurch die Thonerde gefällt wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit dampft man bis zur Trocknis ab, und glüht darauf die trockne Masse in einem kleinen Platintiegel; hierdurch wird das ammoniakalische Salz, das durch die Verbindung des Ammoniaks mit der Thonerde entstanden ist, zerstört, und das Alkali bleibt mit der Säure zurück, welcher es in der Auflösung vor der Trennung von der Thonerde verbunden war. Ist die Säure, mit welcher die Thonerde und Alkali verbunden waren, Schwefelsäure, so muß das schwefelsaure Alkali beim Glühen noch mit kohlensaurem Ammoniak auf die Weise behandelt werden, wie es S. 3. gezeigt worden ist.

Trennung der Thonerde von der Talkerde, Kalkerde und den Alkalien. — Hat man Thonerde zu trennen von Talkerde, Kalkerde und einem feuerbeständigen Alkali, welche Trennungen häufig, vorzüglich bei Mineralanalysen, vorkommen, so setzt man zur Auflösung dieser Substanzen zuerst Chlorwasserstoff-Auflösung.

niak, und fügt dann reines Ammoniak, wodurch Thonerde mit etwas Talkerde gefällt wird, hinzu. Ist die Auflösung sehr sauer, so ist der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak nicht nöthig. Der Niederschlag wird schnell filtrirt, damit er nicht mit kohlensaurer Kalkerde verunreinigt werde. Die Kalkerde wird aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Man trennt darauf die kleine Menge Talkerde, die zugleich mit der Thonerde gefällt worden ist, durch Kalialösung, und löst sie in einer Säure auf. Man kann die Auflösung derselben zu der von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit setzen; da sie indessen etwas Alkali enthalten könnte, so ist es besser, sie als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde zu fällen. Die von der Kalkerde getrennte Flüssigkeit dampft man bis zur Trockniss ab, und glüht die trockne Masse, um die ammoniakalischen Salze zu verjagen; darauf setzt man vorsichtig Schwefelsäure hinzu, erhitzt das Ganze, und glüht es zuletzt gelinde. Die schwefelsaure Talkerde trennt man nun vom schwefelsauren Alkali auf die Weise, wie es oben, S. 38., angegeben worden ist. War in der Auflösung nur Chlorwasserstoffsäure, und keine Schwefelsäure, oder eine andere Säure enthalten, so kann auch die Trennung nach der Methode, die S. 41. angeführt ist, geschehen.

IX. Beryllium.

Bestimmung des Berylliums und der Beryllerde. — Die Beryllerde wird aus ihren Auflösungen durch reines Ammoniak vollständig gefällt. Der Niederschlag hat viel Aehnlichkeit mit gefällter Thonerde; er ist ebenfalls sehr voluminös, schwindet aber beim Trocknen sehr zusammen.

Trennung der Beryllerde von der Thonerde. — Die gewöhnlichste Trennungsmethode der Beryllerde von der Thonerde beruht auf der Löslichkeit

ersterer in kohlensaurem Ammoniak. Die Trennung kann nach zwei Methoden geschehen. Nach der einen Methode setzt man zu der Flüssigkeit, worin die Thonerde und Beryllerde enthalten sind, eine concentrirte Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, verschließt das Gefäß, und läßt das Ganze unter öfterem Umschütteln ziemlich lange stehen. Es ist nothwendig, daß das kohlensaure Ammoniak in einem sehr großen Ueberschusse hinzugesetzt wird, denn eine kleine Menge desselben fällt die Beryllerde, und nur eine sehr große Menge desselben löst den anfangs gebildeten Niederschlag nach und nach wieder auf. Man wird daher sehen, daß nach dem Zusetzen des überschüssigen kohlensauren Ammoniaks der voluminöse Niederschlag sich allmählig vermindert, weil die Beryllerde sich nach und nach auflöst. Man filtrirt darauf die Thonerde, stüßt sie aus, und bestimmt, wenn sie getrocknet und gegläht worden ist, ihr Gewicht.

Die von der Thonerde abfiltrirte Flüssigkeit wird in einer Porcellanschale, oder besser in einer Platinschale, bis zur Trocknifs abgedampft. In dem Maafse, wie sich das kohlensaure Ammoniak verflüchtigt, schlägt sich die Beryllerde nieder und trübt die Flüssigkeit. Die trockne Masse besteht aus Beryllerde und einem Salze, welches das Ammoniak mit der Säure gebildet hat, mit welcher die Beryllerde und Thonerde verbunden waren. Man glüht die trockne Masse, wodurch das ammoniakalische Salz sich verflüchtigt und nur Beryllerde zurückbleibt, deren Gewicht man bestimmt. — Waren in der Flüssigkeit vor der Trennung beider Erden feuerbeständige Bestandtheile, so übersättigt man das kohlensaure Ammoniak vorsichtig durch Chlorwasserstoffsäure, läßt die Auflösung längere Zeit stehen, bis alle Kohlensäure sich entfernt hat, und fällt die Beryllerde durch Ammoniak.

Die zweite Methode, Beryllerde von Thonerde zu trennen, ist folgende: Man schlägt beide Erden gemeinschaftlich durch reines Ammoniak nieder. Den volumi-

nösen feuchten Niederschlag nimmt man vom Filtrum, behandelt dieses darauf mit Chlorwasserstoffsäure und süßt es gut aus. Diese Auflösung und den feuchten Niederschlag bringt man zusammen in eine Flasche, und digerirt sie ziemlich lange mit einem Uebermaasse von kohlen-saurem Ammoniak, wodurch nach und nach die Beryllerde aufgelöst wird. Die fernere Behandlung ist nun gerade so, wie bei der ersten Methode. Wenn man bloß Beryllerde von Thonerde zu trennen hat, so ist die erste Methode der zweiten vorzuziehen; dahingegen wird diese in manchen Fällen angewandt, wenn beide gemeinschaftlich niedergeschlagen werden müssen, um sie auf diese Weise von andern Substanzen zu trennen.

Berthier hat folgende Methode vorgeschlagen, um Beryllerde von der Thonerde zu trennen. Man fällt beide Erden aus ihrer Auflösung gemeinschaftlich durch Ammoniak. Nach dem Auswaschen wird der Niederschlag mit Wasser angerührt, und durch dasselbe schweflicht-saures Gas geleitet, bis Alles wieder aufgelöst ist; man kocht darauf die Auflösung so lange, als noch schweflichte Säure entweicht. Es fällt dabei basisch schweflichtsaure Thonerde als ein schweres Pulver nieder, welches leicht getrennt und ausgewaschen werden kann. Die Beryllerde bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst, und kann aus derselben durch Ammoniak gefällt werden. Diese Trennungsmethode soll noch schärfer sein, als die vermitteltst kohlen-sauren Ammoniaks, weil dieses mit der Beryllerde stets noch eine kleine Menge Thonerde auflöst.

Trennung der Beryllerde von der Talkerde. — Die Trennung der Beryllerde von der Talkerde kann gerade so geschehen, wie die Trennung der Thonerde von der Talkerde nach der ersten Methode, die S. 45. angegeben worden ist; denn die Beryllerde ist, wie die Thonerde, leicht auflöslich in einer Auflösung von reinem Kali.

Trennung der Beryllerde von der Kalk-

erde, Strontianerde, Baryterde und den Alkalien. — Auch die Trennung der Beryllerde von der Kalkerde geschieht gerade so, wie die Trennung der Thonerde von der Kalkerde mittelst Ammoniak (S. 48). Eben so die Trennung der Beryllerde von der Strontianerde, Baryterde und den feuerbeständigen Alkalien.

X. Thorium.

Bestimmung des Thoriums und der Thonerde. — Die Thonerde wird aus ihren Auflösungen durch reines Ammoniak, so wie auch durch eine Auflösung von reinem Kali, vollständig gefällt. Der entstandene Niederschlag läßt sich, besonders wenn eine Kaliauflösung zur Fällung angewandt wurde, schwer, wie ein Niederschlag der aus Thonerde besteht, auswaschen.

Die Thonerde kann indessen noch, nach Berzelius (Poggendorff's Annal., Bd. XVI. S. 410.), auf eine eigenthümliche Weise gefällt und von andern Substanzen getrennt werden. Setzt man zu der Auflösung der Thonerde in einer Säure schwefelsaures Kali in fester Form, so zeigt sich zwar im Anfange keine Fällung, aber allmählig fängt die Auflösung an trübe zu werden, und dem Maasse, wie sich das Salz auflöst, setzt sich in der Flüssigkeit und an die Wände des Glases ein weißes Krystallmehl ab, welches schwefelsaures Thorium-Kali ist. Wenn die Auflösung der Thonerde neutral oder schon concentrirt ist, so erhält man auf diese Weise nicht den ganzen Gehalt der Thonerde als schwefelsaures Thorium-Kali ausgefällt, weil sich das schwefelsaure Kali bald an einer dünnen Rinde vom Doppelsalz überzieht, welche man durch Umschütteln nicht vollständig davon absondern kann, so daß deshalb die Thonerde auf diese Weise nicht vollständig ausgefällt wird. Wenn man indessen eine durch's Kochen gesättigte und heisse Auflösung von schwefelsaurem Kali anwendet, und diese hinzusetzt,

lange sich noch eine Trübung zeigt, so ist nach dem Erkalten die Thorerde vollständig gefällt worden, selbst wenn die Auflösung Säure im Ueberschuß enthielt. Es ist indessen gut, eine sehr saure Auflösung der Thorerde durch Ammoniak, vor dem Zusetzen des schwefelsauren Kali's, der Sättigung nahe zu bringen. Das gefällte Doppelsalz muß mit einer kalten und gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali ausgewaschen werden, in welcher es ganz unauflöslich ist. Es wird darauf auf dem Filtrum mit kochendem Wasser übergossen, von welchem es ohne Rückstand aufgelöst wird. Aus der Auflösung wird dann durch eine Auflösung von reinem Kali die Thorerde gefällt.

Trennung der Thorerde von der Thonerde und Beryllerde. — Diese Trennung geschieht vermittelt einer Auflösung von reinem Kali, in welchem letztere Erden auflöslich sind. Die Auflösung, welche die Erden enthält, wird mit einem Ueberschusse von Kalilösung gefällt, und der entstandene Niederschlag der Thorerde mit derselben noch gekocht. Aus der von derselben abfiltrirten alkalischen Flüssigkeit können die Thonerde sowohl, als auch die Beryllerde auf die Weise gefällt werden, wie es oben angegeben worden ist.

Trennung der Thorerde von der Talkerde. — Diese Trennung ist von Berzelius auf die Weise bewerkstelligt worden, daß er zu der sauren Auflösung beider in Chlorwasserstoffsäure Ammoniak setzte, wodurch die Thorerde gefällt wurde, die Talkerde indessen wegen des entstandenen Chlorwasserstoff-Ammoniaks aufgelöst blieb.

Trennung der Thorerde von der Kalkerde. — Diese kann leicht, wenn beide Erden aufgelöst sind, durch Ammoniak geschehen. Die gefällte Thorerde muß schnell filtrirt werden, weil sie sonst beim Zutritt der Luft durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werden könnte.

Trennung der Thorerde von den Alkali
 — Sie geschieht ebenfalls durch Ammoniak.

XI. Yttrium.

Bestimmung des Yttriums und der Yttererde. — Die Yttererde kann aus ihren Auflösungen durch reine Alkalien gefällt werden. Es ist, nach Berzelius, nicht vortheilhaft, zur Fällung der Yttererde reine Ammoniak anzuwenden, weil das Hydrat der Erde in geringer Menge in dem neu gebildeten Ammoniaksalze unlöslich ist. Es ist am besten, sich zur Fällung des reinen Yttriums zu bedienen, doch in vielen Fällen, in welchen es nicht gebraucht werden kann, muß man sich des Ammoniaks bedienen. Doch auch das Kali fällt aus der schwefelsauren, so wie aus der salpetersauren Yttererde basische Salze. Hat man daher bei Analysen die Yttererde aus einer Auflösung, welche Schwefelsäure enthält, mittelst einer Kaliauflösung zu fällen, so läßt man die Fällung mit dem Niederschlage einige Zeit digeriren. Das gefällte basische schwefelsaure Salz wird geglüht, wenn ein Theil der Schwefelsäure verflüchtigt wird, darauf mit verdünnter Salpetersäure oder in Chlorwasserstoffsäure gelöst und wiederum mit Kalilösung gefällt.

Eine gute Methode, die Yttererde aus vielen Auflösungen auszuschcheiden, ist, sie als oxalsaures Salz zu fällen. Die oxalsaure Yttererde ist vollkommen unlöslich im Wasser, in einem Ueberschusse von Oxalsäure, selbst in sehr verdünnter Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure. Man macht daher die Auflösung, aus welcher die Yttererde geschieden werden soll, neutral oder sehr schwach sauer durch Chlorwasserstoffsäure, und setzt dann eine Auflösung von Oxalsäure hinzu. Durch's Glühen wandelt sich die oxalsaure Yttererde sehr leicht in die Yttererde, die frei von Kohlensäure ist.

Trennung der Yttererde von der Thonerde

und der Beryllerde. — Von der Thonerde und Beryllerde trennt man die Yttererde, wenn man die Auflösung derselben mit einer Kalialösung erhitzt und sie längere Zeit mit derselben digeriren läßt; es werden hierdurch die Thonerde und die Beryllerde aufgelöst.

Trennung der Yttererde von der Talkerde.
— Von der Talkerde kann man die Yttererde durch Ammoniak trennen, nachdem man zu der Auflösung Chlorwasserstoff-Ammoniak gesetzt hat.

Trennung der Yttererde von der Kalkerde, Strontianerde, Baryterde und den Alkalien. — Die Trennung der Yttererde von diesen Basen geschieht auf eben die Weise, wie die Trennung der Thonerde von denselben. Man muß sich in diesen Fällen zur Fällung der Yttererde des Ammoniaks bedienen.

XII. Cerium.

Bestimmung des Ceriums und der Ceroxyde.
— Die Oxyde des Ceriums können aus ihren Auflösungen durch reines Ammoniak niedergeschlagen werden; besser aber noch geschieht dies durch eine Auflösung von reinem Kali, denn Ammoniak fällt, nach Berzelius, fast nur basische Salze. Der Niederschlag wird getrocknet, geglüht und gewogen. Nach dem Glühen besteht er immer aus Ceroxyd, wenn er auch vor dem Glühen aus Ceroxydul bestand. Wenn Oxydul in der zu untersuchenden Substanz vorhanden ist, so muß die Menge desselben aus der gefundenen Menge des Oxyds berechnet werden.

Trennung der Ceroxyde von der Yttererde.
— Die Ceroxyde werden von der Yttererde, mit welcher sie sehr häufig zusammen vorkommen, nach Berzelius, auf eine ähnliche Weise geschieden, wie die Thorerde von mehreren Substanzen getrennt werden kann. Man setzt zu der Auflösung, welche Yttererde und die Oxyde

des Ceriums, oder nur eins derselben enthält, sie nun sauer oder neutral sein, eine Kruste von krystallirtem schwefelsauren Kali; dies geschieht am besten, daß die Kruste noch über die Oberfläche der Auflösung hervorragt, damit alle Theile der Flüssigkeit mit schwefelsaurem Kali gesättigt werden können. Die Ceroxyde sowohl, als auch die Yttererde haben die Eigenschaft sich mit Kali und Schwefelsäure zu Doppelsalzen zu verbinden; von diesen ist aber das durch Yttererde gebildete auflöslich, das durch die Ceroxyde gebildete hingegen unauflöslich in einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali. Der durch die Ceroxyde entstehende Niederschlag ist pulverig, und hat, wenn er Ceroxyd enthält, eine weiße Farbe; enthält er aber Ceroxydul ist er citronengelb. Man läßt ihn sich absetzen und trübt ihn nach 24 Stunden, wenn die Auflösung mit schwefelsaurem Kali gesättigt ist; darauf wäscht man ihn in einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Kalium aus. Alsdann wird er in kochend heißem Wasser gelöst, und die Auflösung mit reiner Kalialuflösung, in einem ziemlichen Ueberschusse, niedergeschlagen und mit warm digerirt; versäumt man diese Vorsicht, so hält der Niederschlag leicht basische Salze. Wenn die Gefällte ausgesüßt ist, wird es geglüht, wodurch es braun wird und sich vollständig in Ceroxyd verwandelt, wenn auch vorher Ceroxydul vorhanden war. Die Flüssigkeit, aus welcher die Ceroxyde geschieden, enthält nun schwefelsaures Yttererde-Kali; man fällt die Yttererde durch Kalialuflösung, und behandelt die gefällte Yttererde auf die Weise, wie es S. 58. erwähnt worden ist.

Trennung der Ceroxyde von den Erden und den Alkalien. — Von der Beryllerde, Thorerde, Talkerde, Kalkerde, Strontianerde, Baryterde und feuerbeständigen Alkalien trennt man die Ceroxyde auf die Weise, wie man die Yttererde von diesen Substanzen trennt.

XIII. Zirconium.

Bestimmung des Zirconiums und der Zirconerde. — Die Zirconerde wird aus ihren Auflösungen durch reines Ammoniak, und auch durch reine Kaliauflösung niedergeschlagen, doch fällt ersteres sehr oft nur basische Salze, nicht reine Zirconerde. Der ausgewaschene voluminöse Niederschlag wird nach dem Ausfüßen vorsichtig geglüht, wobei eine Feuererscheinung statt findet, und dann gewogen.

Auch wenn eine Auflösung eines Zirconerdesalzes mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kali vermischt wird, so fällt, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. IV. S. 136.), Zirconerde nieder. Setzt man so viel schwefelsaures Kali in Krystallen hinzu, daß die Flüssigkeit damit gesättigt wird, so wird der größte Theil der Zirconerde niedergeschlagen; die vollkommene Ausscheidung derselben geschieht, wenn man die Säure in der Auflösung genau mit Kali neutralisirt. Es bildet sich hierbei eine basische schwefelsaure Zirconerde, die Kali enthält; sie ist in reinem Wasser zum Theil auflöslich, und muß deshalb mit Wasser, das etwas Ammoniak enthält, ausgewaschen werden. Das Salz wird hernach mit reiner Kaliauflösung gekocht; es bleibt dann das Hydrat der Zirconerde rein zurück. Hierdurch kann die Zirconerde von manchen Substanzen getrennt werden.

Trennung der Zirconerde von den Erden und den Alkalien. — Die Zirconerde ist, wie die Ceroxyde, die Yttererde und vorzüglich die Beryllerde, in kohlensauren Alkalien auflöslich; besonders leicht aber löst sie sich, nach Berzelius, in Auflösungen von zweifach kohlensaurem Kali und Natron auf, jedoch wird die bereits gefällte Zirconerde sehr langsam von den Auflösungen derselben gelöst. Wenn man aber eine Auflösung der Zirconerde in die Auflösungen von zwei-

wird von der Oberfläche aus braunschwarz. Man wandelt diesen Niederschlag durch sehr starkes Glühen ebenfalls in Manganoxyd-Oxydul.

Indessen nur in wenigen Fällen bedient man des reinen Kali's zur Fällung des Manganoxyduls; zieht gewöhnlich das kohlensaure Alkali vor.

Das Manganoxydul kann zwar, wenn es allein einer Flüssigkeit enthalten ist, aus welcher keine andere Substanz quantitativ geschieden werden soll, und dieses Manganoxydul keine feuerbeständigen Bestandtheile enthält, als schwefelsaures Salz bestimmt werden; geschieht dies nicht so gut, wie bei der Talkerde. Wenn schwefelsaures Manganoxydul beim Zutritt der Luft glüht wird, so verliert es einen geringen Theil seiner Säure, und daher kommt es, daß nach dem Glühen sehr kleine Menge des Salzes durch Wasser nicht aufgelöst wird. Indessen ist diese Menge eigentlich gering, wenn das schwefelsaure Manganoxydul schon geglüht worden ist, und in sehr vielen Fällen kann auf diese Weise das Manganoxydul auf eine wenig unvollständige Weise quantitativ bestimmt werden. Das Verfahren ist hierbei übrigens ganz eben so, wie das bei der Talkerde, welches oben, S. 28., beschrieben ist. Man muß hierbei gut, einen sehr großen Ueberschuß von Schwefelsäure zu vermeiden, da es schwer ist, denselben Verlust des Rückstandes zu vermeiden.

Bestimmung des Manganoxys und des Mangansuperoxyds. — Ist in einer Flüssigkeit das Mangan als Oxyd enthalten, was nur selten der Fall ist, kann man dieses durch Ammoniak niederschlagen. Der erhaltene Niederschlag von Manganoxyd verwandelt sich bei starkem Glühen in Manganoxyd-Oxydul; da aber bei bedeutenden Mengen eine so starke Hitze gehört, so oft nicht durch eine Spirituslampe mit doppeltem Zuge hervorgebracht werden kann, und da man auch schwächeres Erhitzen nicht ganz sicher sein kann, da

Oxyd keinen Sauerstoff verliere, so ist es oft gut, das Oxyd vorher in der Flüssigkeit in Oxydul, oder, wenn das Mangan als das dem Oxyde entsprechende Chlorid in einer Flüssigkeit enthalten ist, dasselbe in Chlortür zu verwandeln. Dies geschieht am leichtesten auf die Weise, daß man zu der Auflösung Chlorwasserstoffsäure setzt und sie längere Zeit erwärmt; es wird dann unter Chlorentwicklung das Chlorid in Chlortür umgeändert. Man muß nicht, statt der Chlorwasserstoffsäure, Zucker, Gummi oder andere organische Substanzen zu der Auflösung setzen, wie dies vorgeschlagen ist; die Verwandlung des Oxyds in Oxydul wird zwar dadurch bewirkt, aber die Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Stoffen kann in sehr vielen Fällen nachtheilig wirken, und die Fällung vieler Substanzen durch Alkalien ganz hindern. Am besten würde sich, wenn man auf solche Weise das Oxyd in Oxydul verwandeln wollte, Alkohol dazu eignen.

Hat man Manganoxyd, das in der Natur im reinen Zustande, und in seiner Verbindung mit Wasser vorkommt, oder hat man Mangansuperoxyd und Substanzen, die dasselbe enthalten, zu untersuchen, so ist es am besten, diese, wenn sie keine andere feuerbeständige Bestandtheile als Mangan enthalten, so lange zu glühen, bis sie vollständig in Manganoxyd-Oxydul verwandelt sind. Der Gewichtsverlust besteht in Sauerstoff, wenn keine flüchtige Substanzen, wie z. B. Wasser, in der Verbindung enthalten waren. Wie man das Gewicht des Wassers bestimmt, wird erst weiter unten (beim Wasserstoff) erörtert werden.

Das Manganoxyd-Oxydul ist eine Oxydationsstufe des Mangans, die, nach Arfvedson's Versuchen (*Afhandlingar i Fysik*, T. VI. p. 227.), sich durch Rothglühhitze nicht verändert. Manganoxydul und kohlen-saures Manganoxydul können leicht darin verwandelt werden, wenn man sie in einem Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge stark glüht, und den

beider wird mit so viel Chlorwasserstoff-Ammoniak gesetzt, daß durch nachher hinzugefügtes Ammoniak Niederschlag mehr hervorgebracht wird. Ist die Lösung sauer, so ist der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak nicht nöthig, weil durch die Sättigung mit Ammoniak genug eines ammoniakalischen Salzes entsteht. setzt darauf so viel Schwefelwasserstoff-Ammoniak bis alles Manganoxydul als Schwefelmangan gefällt. Hierbei ist es selbst nicht nothwendig, daß das Schwefelwasserstoff-Ammoniak kein freies Ammoniak enthält. Das Manganoxydul wird als Schwefelmangan mit schön rother, in größerer Menge mit mehr in's Rothe spielender Farbe gefällt. Es enthält kein Schwefelmangan, wenn nicht zu wenig Schwefelwasserstoff-Ammoniak zugefügt worden ist. Wenn sich alles vollständig gesetzt hat, wird es filtrirt; wollte man früher filtriren, der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hat, so verläßt die Flüssigkeit zu langsam durch's Papier laufen. Schwefelmangan wird darauf nicht mit reinem Wasser ausgesüßt, sondern mit Wasser, zu welchem man Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt hat. Zu diesem Zweck vermischt man ungefähr ein bis zwei Tropfen mit einem Loth Wasser.

Nach dem Aussüßen verändert das Schwefelmangan auf dem Filtrum sehr bald seine Farbe; es oxydirt und wird auf der Oberfläche braun und endlich schwarz. Es ist hierbei, wegen der schnellen Oxydirung des Schwefelmangans, durchaus nothwendig, hinter einander zu filtriren und auszusüßen. Wegen der schnellen Oxydierbarkeit des erhaltenen Schwefelmangans ist es auch möglich, aus dem Gewichte desselben die Menge Manganoxyduls zu berechnen. Man bringt es daher dem feuchten Filtrum behutsam in ein Becherglas, übergießt es mit Chlorwasserstoffsäure. Es entwickelt sich nun Schwefelwasserstoffgas. Man erwärmt das Glas sehr gelinde so lange, bis die Flüssigkeit nicht mehr

Schwefelwasserstoffgas riecht; darauf filtrirt man die Flüssigkeit, und fällt daraus das Manganoxydul durch kohlensaures Alkali. Man kann das Manganoxydul auch in schwefelsaures Manganoxydul auf die Art, wie es oben, S. 64., angegeben ist, verwandeln.

Die vom Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun die ganze Menge der Talkerde. Man macht sie zuerst durch Chlorwasserstoffsäure sauer, um das überschüssig zugesetzte Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu zerstören, und digerirt die Flüssigkeit längere Zeit bei gelinder Hitze so lange, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht. Dann filtrirt man die Flüssigkeit, aus der sich fein zertheilter Schwefel abgeschieden hat, und bestimmt die Talkerde in derselben quantitativ. Man fällt sie entweder durch kohlensaures Alkali, oder besser, man verwandelt sie in schwefelsaure Talkerde.

Oft auch werden Talkerde und Manganoxydul gemeinschaftlich durch kohlensaures Kali niedergeschlagen, dann in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und auf die Weise getrennt, wie es so eben beschrieben worden ist.

Eine andere Methode, Manganoxydul von Talkerde zu trennen, hat Stromeyer (Poggendorff's Annalen, Bd. XI. S. 169.) angegeben. Man leitet durch die Flüssigkeit, welche beide Substanzen aufgelöst enthält, einen Strom von Chlorgas. Die Auflösung der Substanzen ist gewöhnlich durch Chlorwasserstoffsäure bewirkt worden. In der Kälte bildet sich darin durch hineingeleitetes Chlorgas Manganchlorid. Durch eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali wird aus dieser Auflösung Manganoxyd gefällt, während die Talkerde dadurch nicht niedergeschlagen wird. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit kann dieselbe durch Abdampfung bis zur Trocknifs bei starker Hitze erhalten werden. Stromeyer schreibt zur Fällung der Talkerde eine Auflösung von phosphorsaurem Natron, zu welcher Ammoniak hinzugesetzt worden ist, vor. — Statt des Chlorgases kann man sich, wenn

nur kleine Mengen von Manganoxydul von der Talkerde zu trennen sind, des Chlorwassers, oder bei größeren Mengen auch mit Vortheil des Broms bedienen.

Trennung des Manganoxyduls von der Talkerde. — Die Trennung des Manganoxyduls von der Talkerde kann auf mehrere Arten geschehen. Ist nur sehr wenig Manganoxydul von sehr vieler Talkerde zu trennen, so setzt man zu der mit Wasser ziemlich verdünnten Auflösung eine hinlängliche Menge von Chlorwasserstoff-Ammoniak, so dafs, wenn sie nun mit Ammoniak etwas übersättigt wird, kein Niederschlag entsteht. Ist die Auflösung sauer, so ist der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak nicht nöthig. Man fällt die Talkerde durch oxalsaures Ammoniak, und erwärmt darauf das Ganze, um die oxalsäure Talkerde recht bald filtriren zu können; denn geschieht dies nach längerer Zeit, so wird sie dadurch, dafs in der ammoniakalischen Flüssigkeit das Manganoxydul sich höher oxydirt und sich ausscheidet, mit etwas Manganoxyd verunreinigt. — Aus der von der oxelsauren Talkerde abfiltrirten Flüssigkeit wird nun das Manganoxydul gefällt; man kann dasselbe auch in schwefelsaures Manganoxydul verwandeln.

Die eben beschriebene Methode ist indessen nicht anwendbar, wenn viel Manganoxydul von Talkerde getrennt werden soll. Denn in diesem Falle ist nicht nur die Verunreinigung der oxelsauren Talkerde mit Manganoxyd weit schwieriger zu verhindern, sondern es kann sich in der That mit der oxelsauren Talkerde etwas oxelsaures Manganoxydul niederschlagen, besonders wenn die Flüssigkeit nicht sehr verdünnt ist.

In diesem Falle mufs man daher auf eine andere Weise verfahren. Man setzt zu der Flüssigkeit so viel Chlorwasserstoff-Ammoniak, dafs durch hinzugefügtes Ammoniak kein Niederschlag entsteht. Dieser Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak ist nicht nothwendig, wenn die Auflösung sauer ist, weil durch Uebersättigung der

nur kleine Mengen von Manganoxydul von der Talkerde zu trennen sind, des Chlorwassers, oder bei grösseren Mengen auch mit Vortheil des Broms bedienen.

Trennung des Manganoxyduls von der Talkerde. — Die Trennung des Manganoxyduls von der Talkerde kann auf mehrere Arten geschehen. Ist die Menge sehr wenig Manganoxydul von sehr vieler Talkerde zu trennen, so setzt man zu der mit Wasser ziemlich verdünnten Auflösung eine hinlängliche Menge von Chlorwasserstoff-Ammoniak, so daß, wenn sie nun mit Ammoniak etwas übersättigt wird, kein Niederschlag entsteht. Ist die Auflösung sauer, so ist der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak nicht nöthig. Man fällt die Talkerde durch oxalsaures Ammoniak, und erwärmt darauf die Ganze, um die oxalsaure Talkerde recht bald filtriren zu können; denn geschieht dies nach längerer Zeit, so wird sie dadurch, daß in der ammoniakalischen Flüssigkeit Manganoxydul sich höher oxydirt und sich ausscheidet, mit etwas Manganoxyd verunreinigt. — Aus der von oxalsauren Talkerde abfiltrirten Flüssigkeit wird nun Manganoxydul gefällt; man kann dasselbe auch in schwefelsaures Manganoxydul verwandeln.

Die eben beschriebene Methode ist indessen nur anwendbar, wenn viel Manganoxydul von Talkerde zu trennen soll. Denn in diesem Falle ist nicht die Verunreinigung der oxalsauren Talkerde mit Manganoxyd weit schwieriger zu verhindern, sondern es geschieht in der That mit der oxalsauren Talkerde etwas oxalsaures Manganoxydul niederschlagen, besonders wenn die Flüssigkeit nicht sehr verdünnt ist.

In diesem Falle muß man daher auf eine andere Weise verfahren. Man setzt zu der Flüssigkeit so viel Chlorwasserstoff-Ammoniak, daß durch hinzugefügtes Ammoniak kein Niederschlag entsteht. Dieser Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak ist nicht nothwendig, wenn die Auflösung sauer ist, weil durch Uebersättigung

Chlorid oder Bromid verwandelt worden ist, bringt man die Flüssigkeit in eine Flasche, welche verkorkt werden kann. In derselben fällt man mittelst eines kleinen Ueberschusses von verdünntem Ammoniak das Manganoxyd, verschließt die Flasche gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft, und läßt das Oxyd sich vollständig absondern. Man trennt darauf die klare Flüssigkeit, so das Manganoxyd sehr schnell aus, damit es nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde, und fällt in der filtrirten Flüssigkeit die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak.

Enthält eine ausgeschiedene oxalsaure Kalkerde, was oxalsaures Manganoxydul, so muß sie nach dem Glühen mit sehr verdünnter Salpetersäure behandelt werden, welche die kohlensaure Kalkerde leicht auflöst, entstandene Manganoxyd-Oxydul aber ungelöst zurück läßt.

Trennung des Manganoxyduls von der Thonerde, Talkerde und Kalkerde. — Sollen Thonerde, Talkerde und Kalkerde von Manganoxydul getrennt werden, so ist der Gang der Untersuchung verschieden, nachdem die Menge des Manganoxyduls geringer oder bedeutender ist. Im erstern Falle wird die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoff-Ammoniak versetzt, was nicht nöthig ist, wenn sie freie Säure enthält; darauf versetzt man mit Ammoniak die Thonerde niedergeschlagen, mit welcher zugleich immer geringe Mengen von Talkerde und Manganoxydul niederfallen. Während des Filtrirens hält man die Thonerde so viel wie möglich gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft geschützt, damit sie nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird darauf die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Die Thonerde wird dann, um sie von der geringen Menge von Manganoxydul und Talkerde zu trennen, mit Kali auf die Weise behandelt, wie oben, S. 15., angegeben ist; die kleinen Mengen

man nicht Chlorwasserstoff-Ammoniak, sondern nur Ammoniak hinzuzusetzen. Darauf fällt man das Manganoxydul als Schwefelmangan. Beim Filtriren desselben muß man den Zutritt der atmosphärischen Luft vermeiden, damit keine kohlensaure Strontianerde sich bilde. Die vom Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit macht man nun sauer, filtrirt sie vom ausgeschiedenen Schwefel, und scheidet aus ihr die Strontianerde. Diese Methode ist der vorzuziehen, nach welcher die Strontianerde durch Schwefelsäure gefällt wird, weil die schwefelsaure Strontianerde nicht vollkommen unlöslich im Wasser ist.

Trennung des Manganoxyduls von der Baryterde. — Von der Baryterde trennt man das Manganoxydul durch Schwefelsäure so, wie man die Thonerde von der Baryterde trennt. Die Baryterde ist, nach Turner's Versuchen (Poggendorff's Annal., Bd. X S. 218.), fast in allen Manganerzen enthalten.

Trennung des Manganoxyduls von den Alkalien. — Die Trennung des Manganoxyduls von den feuerbeständigen Alkalien ist mit keinen Schwierigkeiten verbunden. Aus der ammoniakalisch gemachten Flüssigkeit fällt man das Manganoxydul als Schwefelmangan. Die vom Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit macht man sauer, erwärmt und filtrirt sie, und bestimmt in der filtrirten Flüssigkeit die Alkalien so, wie es früher angegeben worden ist.

XV. Eisen.

Bestimmung des Eisens, des Eisenoxyduls, des Eisenoxyds und des Eisenoxyd-Oxyduls. — Man bestimmt die Quantität des Eisens, es mag in der zu untersuchenden Substanz als regulinisches Eisen, oder als Oxydul, Oxyd, oder Oxyd-Oxydul enthalten sein, nur als Eisenoxyd. Enthält eine Verbindung regulinisches Eisen, Oxydul, oder Oxyd-Oxydul, so

sie in Salpetersäure oder Königswasser aufgelöst; in der Auflösung ist dann das Eisen als Oxyd enthalten. Enthält eine Flüssigkeit Oxydul oder Oxyd-Oxydul, so erwärmt man sie, nachdem man etwas Salpetersäure hinzugesetzt hat, um Oxyd hervorzubringen. Ist die Auflösung sehr verdünnt, so geschieht die vollständige Oxydation mittelst Salpetersäure oft nicht eher, als bis die Flüssigkeit beinahe bis zum Kochen erhitzt worden ist, oder wenn man, ohne Salpetersäure hinzuzusetzen, Chlorgas durch die Flüssigkeit leitet, oder eine hinreichende Menge Brom hinzusetzt, was indessen nicht so gut ist, wie die Oxydation durch Salpetersäure. Ist die Menge des Oxyduls ziemlich bedeutend, so wird die Flüssigkeit, nach Hinzusetzung der Salpetersäure und nach gehöriger Erwärmung, schwarz und fast undurchsichtig, ohne einen Niederschlag abzusetzen; sie hellt sich aber bald darauf auf, und nun kann man überzeugt sein, daß alles Oxydul vollständig in Oxyd verwandelt worden ist. Die schwarze Farbe der Flüssigkeit rührt von Stickstoffoxyd her, das durch Zersetzung der Salpetersäure erzeugt und von noch unzersetzter Oxydulauflösung aufgelöst wird.

Hat man in einer Flüssigkeit Eisenoxyd allein niederzuschlagen, so geschieht dies durch Ammoniak. Das Eisenoxyd wird dadurch vollständig gefällt, der Niederschlag ist rothbraun, sehr voluminös und schwindet schon beim Ausfüßen, wie der der Thonerde, auf dem Filtrum etwas zusammen; beim Trocknen indeß schwindet er außerordentlich, und nach dem Glühen bildet er eine harte, glasige, schwarzbraune Masse. Erwärmt man die Flüssigkeit nach der Fällung, so wird der Niederschlag etwas dichter und dunkler. Nach dem Trocknen wird er gegläht, wobei er oft decrepitirt, weshalb man beim anfangenden Glühen vorsichtig sein muß. Das Oxyd verliert durch's Glühen über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge keinen Sauerstoff, und selbst das Filtrum kann mit dem Eisenoxyde gegläht werden, ohne daß dadurch etwas re-

ducirt wird, wenn der gehörige Luftstrom angebracht wird. Beim Glühen des Eisenoxyds bemerkt man manchmal, aber nicht immer, eine Feuererscheinung.

Aus dem Gewichte des Oxyds berechnet man die Menge des Metalles, des Oxyduls, oder des Oxyd-Oxyduls, wenn das Eisen als solches in der analysirten Substanz enthalten gewesen ist.

Das Eisenoxyd kann auch durch Kali vollständig gefällt werden; doch ist es dann schwer auszuspülen, und enthält immer noch etwas Kali, wodurch man bei der Analyse einen geringen Ueberschuss an Eisenoxyd erhalten kann. Ist daher Eisenoxyd durch Kali niedergeschlagen worden, so muß man es noch feucht wieder in Chlorwasserstoffsäure auflösen und von Neuem durch Ammoniak fällen. — Auch vom kohlsauren Kali und kohlensauren Ammoniak wird das Eisenoxyd vollständig gefällt, wenn die Eisenoxydauflösung neutral ist; enthält Säure, so bleibt durch das sich bildende zweifach kohlensaure Alkali eine sehr geringe Spur von Eisenoxyd aufgelöst, das sich erst vollständig niederschlägt, wenn die Flüssigkeit einige Zeit hindurch erwärmt worden ist.

In sehr vielen Fällen schlägt man das Eisenoxyd auf Schwefeleisen nieder, um es dadurch von andern Substanzen zu trennen. Die Flüssigkeit wird zu dem Ende, wenn sie sauer ist, mit Ammoniak neutralisirt, das auch in einem kleinen Ueberschusse hinzugesetzt werden kann, wodurch zwar ein Niederschlag von Eisenoxyd entsteht, dessen Entstehung indessen nicht nachtheilig ist. Nun setzt man Schwefelwasserstoff-Ammoniak so lange hinzu, bis alles Eisenoxyd sich in Schwefeleisen verwandelt hat, welches als ein voluminöser, schwarzer Niederschlag sich sehr langsam senkt. Wenn die darüberstehende Flüssigkeit gelblich vom überschüssig hinzugesetzten Schwefelwasserstoff-Ammoniak ist, filtrirt man das Schwefeleisen hinein, wäscht es mit Wasser aus, zu dem Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzugesetzt worden ist.

Oft bleibt, nachdem sich das Schwefeleisen gesenkt hat, die Flüssigkeit noch grün gefärbt. Dies ist besonders der Fall, wenn in der Flüssigkeit organische Substanzen, wie z. B. Weinsteinsäure, enthalten sind. Diese Färbung rührt von fein zertheiltem Schwefeleisen her, das in der Flüssigkeit suspendirt ist, und sich oft nach langer Zeit nicht absetzt. Filtrirt man sie, so läuft sie grün gefärbt durch's Filtrum. Man braucht aber nur in diesem Falle die grün gefärbte Flüssigkeit vor dem Filtriren längere Zeit, geschützt gegen den Zutritt der Luft, auf der Kapelle gelinde zu erwärmen; es setzt sich dann das Schwefeleisen vollständig ab, und die Flüssigkeit ist nun gelblich gefärbt.

Das filtrirte Schwefeleisen oxydirt sich sehr bald auf dem Filtrum, und seine Oberfläche nimmt nach kurzer Zeit eine blasse braunröthliche Farbe an, die sich nach und nach der ganzen Masse mittheilt. Wegen dieser schnellen Oxydation ist es nicht möglich, aus dem Gewichte des Schwefeleisens die Menge des Eisenoxyds zu berechnen, sondern man muß es in Eisenoxyd verwandeln. Man behandelt es daher ungefähr so, wie das gefällte Schwefelmangan. Das noch feuchte Schwefeleisen wird mit dem Filtrum in ein Becherglas gesetzt und mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, wodurch es sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas leicht auflöst; man erwärmt Alles so lange gelinde, bis sich der Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verloren hat. Man filtrirt alsdann die Flüssigkeit, stüßt das Filtrum gut aus, setzt zu der filtrirten Flüssigkeit Salpetersäure und erwärmt sie. Das Eisen, welches als Eisenoxydul in der Flüssigkeit enthalten war, wird durch die Salpetersäure in Oxyd verwandelt und darauf durch Ammoniak gefällt.

Man muß das Schwefeleisen mit dem Filtrum nicht sogleich mit Königswasser behandeln, in der Absicht, das Eisen des Schwefeleisens in Eisenoxyd zu verwandeln. Durch Einwirkung des Königswassers auf das Papier er-

zeugen sich nämlich organische Substanzen, durch welche die Fällung des Eisenoxyds durch Ammoniak ganz oder zum Theil verhindert werden könnte.

Fällt man Schwefeleisen, so ist es übrigens gleichgültig, auf welcher Oxydationsstufe das Eisen in der Flüssigkeit sich befindet. Eisenoxydul wird mit denselben Erscheinungen vom Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt wie Eisenoxyd.

Wenn man das erhaltene Schwefeleisen stark glüht und den Zutritt der Luft nicht ganz hemmt, sondern denselben beim Glühen so viel wie möglich befördert, kann es dadurch schon vollständig in Eisenoxyd verwandelt werden. Hierzu gehört indessen oft eine Hitze, die durch eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge nicht gut hervorgebracht werden kann. Es ist dies indessen leicht zu bewirken, wenn man das Schwefeleisen in dem Filtrum in eine kleine tarirte Platinschale, oder einen Platintiegel legt, und diesen dann in der Muff eines kleinen Probierofens glüht. — Hat man indessen kleine Mengen von Schwefeleisen erhalten, so braucht man diese nur im Platintiegel beim Zutritt der Luft zu glühen, um sie vollständig in Eisenoxyd zu verwandeln.

Trennung des Eisenoxyds vom Manganoxydul. — Die Trennung des Eisenoxyds vom Manganoxydul geschieht auf folgende Weise: Sind beide in eine Säure, z. B. in Chlorwasserstoffsäure, aufgelöst, so setzt man, besonders wenn die Menge des Manganoxyduls im Vergleich mit der des Eisenoxyds sehr groß ist, Chlorwasserstoff-Ammoniak zu der Auflösung, und fängt dann, dieselbe sehr genau durch Ammoniak zu sättigen. Ist die Flüssigkeit sehr sauer, so ist der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak nicht nöthig, weil durch die Sättigung mit Ammoniak genug von einem ammoniakalischen Salze entsteht. Das Sättigen mit Ammoniak ist schwer und besonders unangenehm, wenn die Menge des Manganoxyduls bedeutend ist. Wenn die Flüssigkeit da

fallen, was sehr leicht geschehen kann, weil in der Auflösung nun viel Eisenoxyd und wenig Manganoxydul enthalten ist.

Statt der bernsteinsäuren Alkalien kann man sich nach Hisinger (*Afhandlingar i Fisik*, T. III. p. 15) eben so gut der benzoësauren bedienen, wodurch das Eisenoxyd eben so vollständig gefällt wird; man hat da dieselben Vorsichtsmaassregeln zu beobachten, wie bei der Fällung des bernsteinsäuren Eisenoxyds. Früher, als die Benzoëssäure wohlfeiler als die Bernsteinsäure war, hätte man sich jener mit Vortheil zur Fällung des Eisenoxyds bedienen können; doch jetzt findet im Preise der Säuren das Umgekehrte statt. Uebrigens ist der Niederschlag des benzoësauren Eisenoxyds noch bedeutend voluminöser, als der des bernsteinsäuren, und da die Benzoëssäure weit mehr Kohle enthält, als die Bernsteinsäure, so muß man beim Glühen des benzoësauren Eisenoxyds noch mehr befürchten, daß etwas Oxyd reducirt werde. Man kann jedoch auf dieselbe Weise durch Ammonium dem benzoësauren Eisenoxyd den größten Theil der Säure wie beim bernsteinsäuren Eisenoxyd, entziehen.

Fuchs hat vorgeschlagen (*Schweigger's Journal*, Bd. LXII. S. 184.), das Eisenoxyd vom Manganoxydul mittelst kohlensaurer Kalkerde zu trennen, welches aus Auflösungen keine Spur von Manganoxydul, dahingegen vollständig das Eisenoxyd niederschlägt. Man löst beide Oxyde in Chlorwasserstoffsäure auf. War Mangan als Oxyd mit dem Eisenoxyd verbunden, so geschieht es bei der Auflösung, wenn dieselbe in der Wärme geschieht, in Manganchlorür verwandelt. War das Eisen als Oxydul vorhanden, so geschieht die Auflösung in Königswasser, um es in Oxyd zu verwandeln. Man muß bei diesen Auflösungen einen großen Ueberschuß an Säure zu vermeiden. In die Auflösung wird, nach sie erwärmt worden ist, kohlensaure Kalkerde allmählich in Pulverform eingetragen. Es ist am besten, sich

det sich das Eisenoxyd mit dem Ueberschusse der kohl-
sauren Baryterde aus, und das Manganoxydul bleibt
gelöst. Nach dem Filtriren behandelt man das Filtr
mit Chlorwasserstoffsäure, und nach vollständiger Au-
lösung des Niederschlags fällt man durch verdünnte Sch-
wefelsäure die Baryterde, erwärmt die Flüssigkeit, und
Abscheidung der schwefelsauren Baryterde schlägt
das Eisenoxyd durch Ammoniak nieder. — Vom M-
ganoxydul ist bei gehöriger Vorsicht nichts gefällt
den. Die Flüssigkeit wird ebenfalls mit verdünnter Sch-
wefelsäure versetzt, um die aufgelöste Baryterde zu fällen,
nach Abscheidung der schwefelsauren Baryterde fällt
das Manganoxydul.

Bei diesen Trennungen ist es nothwendig, daß
der Auflösung, welche das Eisenoxyd und das Man-
oxydul enthält, keine Schwefelsäure vorhanden sei. Es
so wenig darf auch Phosphorsäure oder Arseniksäure
gegen sein.

Es giebt Fälle, wo diese Trennung durch kohl-
saure Baryterde der vermittelst bernsteinsauren Am-
niaks vorzuziehen ist; aber in den meisten Fällen
letztere weit weniger weitläufig, und deshalb vorz-
weise anzuwenden.

Herschel, der sich dieser oder einer ähnlichen
thode zur Trennung des Eisenoxyds von mehreren
dern Oxyden schon seit längerer Zeit bedient hat (*Re-
nales de Chimie et de Physique, T. XLIX. pag. 30*)
vermeidet hierbei die kohlensaure Kalkerde und kohl-
saure Baryterde, und bedient sich einer Methode, we-
sich darauf gründet, daß das Eisenoxyd in Eisenoxyd
zen, wenn sie neutral oder etwas basisch sind, aus
lösungen derselben durch Kochen gefällt wird, wäh-
andere Oxyde, wie z. B. Manganoxydul, dabei aufge-
bleiben. Die Auflösung wird in der Kälte mit einer
lösung von kohlensaurem Ammoniak genau oder so
so gesättigt, daß schon ein geringer Niederschlag

einer Platinschale, mit einer Auflösung von reinem Kali vermischt, erwärmt oder gelinde gekocht. Es wird hierdurch zuerst Alles gefällt, aber durch eine hinreichende Menge von Kali wird die Thonerde und Beryllerde wieder aufgelöst. In dem Grade, wie diese beiden sich auflösen, wird das Unaufgelöste, das zuletzt aus Eisenoxyd allein besteht, dunkelbrauner. Man filtrirt nun, süßt das Eisenoxyd aus, und schlägt aus der vom Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit die Thonerde oder Beryllerde nieder, indem man dieselbe erst mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und dann durch kohlensaures Ammoniak die Thonerde, und die Beryllerde durch reines Ammoniak fällt. Sind beide Erdarten zugleich darin enthalten, so trennt man sie auf die Weise, wie es S. 53. angegeben worden ist. Das Eisenoxyd wird, bei einer genauen Analyse, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und durch Ammoniak gefällt.

Diese Methode hat nur das Unangenehme, daß ein nicht sehr Geübter nicht wissen kann, ob die gehörige Menge des Kali's zu der Flüssigkeit gesetzt ist, in welcher Eisenoxyd mit Thonerde oder Beryllerde enthalten ist; denn die dunkelbraune Farbe des unaufgelösten Eisenoxys kann täuschen. Erst wenn man die im Kali aufgelöste Thonerde oder Beryllerde vom ungelösten Eisenoxyd abfiltrirt hat, kann man sich dadurch überzeugen, daß eine hinreichende Menge Kali angewandt worden ist, wenn man zu der alkalischen Flüssigkeit einen Tropfen Chlorwasserstoffsäure setzt. Entsteht dadurch eine kleine Wolke von ausgeschiedener Thonerde oder Beryllerde, die aber beim Umrühren wieder verschwindet, so ist ein Uebermaafs von Kali vorhanden gewesen. Wenn indessen die Menge der Thonerde oder der Beryllerde, die mit dem Eisenoxyd verbunden war, sehr gering ist, so kann auch diese Probe nicht mit Sicherheit angewandt werden.

Trennung des Eisenoxys von der Talk-

des Eisenoxyds sich auf dieselbe Weise von der Gegenwart oder Abwesenheit der kohlensauren Erden unterscheiden, wie dies bei der Thonerde, S. 49., gezeigt worden.

Trennung des Eisenoxyds von der Baryterde. — Von der Baryterde wird das Eisenoxyd durch Schwefelsäure getrennt, und aus der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit durch Ammoniak gefällt.

Trennung des Eisenoxyds von den Alkalien. — Von den feuerbeständigen Alkalien trennt das Eisenoxyd durch Ammoniak. In der vom Eisen abfiltrirten Flüssigkeit sind die Alkalien enthalten, durch Abdampfen der Flüssigkeit und Glühen der trocknen Masse erhalten werden.

Trennung des Eisenoxyds vom Manganoxydul, der Thonerde, Talkerde, Kalkerde von den Alkalien. — Wenn Eisenoxyd von mehreren Substanzen, von denen im Vorhergehenden schon getrennt worden ist, zu trennen ist, so kann der Gang der Untersuchung aus dem, was früher darüber gesagt worden ist, abgeleitet werden. Ist z. B. Eisenoxyd zu trennen von Manganoxydul, Thonerde, Talkerde, Kalk und von einem feuerbeständigen Alkali, so verfährt folgendermaßen: Man setzt zu der Auflösung eine reichende Menge Chlorwasserstoff-Ammoniak, was nicht nothwendig ist, wenn die Auflösung sehr sauer und übersättigt sie dann mit reinem Ammoniak; der stehende Niederschlag muß sehr schnell filtrirt und bei so viel wie möglich gegen den Zutritt der Luft geschützt werden. Aus der filtrirten Auflösung wird durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde gefällt. Durch Ammoniak sind das Eisenoxyd und die Thonerde, sowie kleine Mengen von Talkerde und Manganoxydul, gefällt worden. Der Niederschlag wird in Chlorwasserstoff aufgelöst, wobei man einen Ueberschuß derselben verwenden muß, und mit Kaliauflösung gekocht. Es löst

vereinigt sind, und können, wenn die Substanz von Säure nicht aufgelöst wird, oft gar nicht überwunden werden.

Hat man Verbindungen zu untersuchen, die bloß aus Eisenoxyd und Eisenoxydul bestehen und in Säuren auflöslich sind, zu denen z. B. der in der Natur vorkommende Magneteisenstein und die Arten des Eisenshammerschlages gehören, welche entstehen, wenn Eisen an freier Luft bis zum Glühen erhitzt wird, so löst man eine gewogene Menge davon in Chlorwasserstoffsäure auf, und zu der Auflösung setzt man Salpetersäure, und erhitzt damit, um das Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln. In die Flüssigkeit verdünnt man darauf mit Wasser, und fällen aus ihr durch Ammoniak das Eisenoxyd, welches auswaschen, getrocknet, geglüht und gewogen wird. Aus dem Gewichte des erhaltenen Oxyds findet man, wie viel Sauerstoff die Substanz hat aufnehmen müssen, damit die in ihr enthaltene Eisenoxydul sich in Oxyd hat verwandeln können. Aus dieser Menge des Sauerstoffs berechnet man die Menge des Eisenoxyduls nach den Tabellen, welche am Ende dieses Theiles dem Werke hinzugefügt sind. Hat man die Menge des Eisenoxyduls gefunden, so ergibt sich die Menge des in der Substanz enthaltenen Eisenoxyds durch den Gewichtsunterschied zwischen der Menge der genommenen Substanz und der des durch Rechnung gefundenen Eisenoxyduls.

Man wird leicht sehen, daß bei dieser Analyse größte Genauigkeit beobachtet werden muß. In den Verbindungen des Eisenoxyds mit dem Eisenoxydul ist gewöhnlich die Menge des erstern sehr bedeutend, im Vergleich mit der des letzteren; der Ueberschuß des Gewichtes, den man erhält, wenn man die Substanz vollständig in Oxyd verwandelt, ist daher nur sehr gering, und wenn in der Bestimmung desselben auch nur ein so kleiner Fehler statt gefunden hat, so wird der Fehler der Bestimmung des Eisenoxyduls schon sehr groß.

Enthält die zu untersuchende Substanz kleine M



Gasentbindungsröhre durch ein Cautschuckrohr verbunden ist. Auf der andern Seite ist die Röhre mit Chlorcalcium, ebenfalls durch eine Cautschuckröhre, mit einer Glasröhre verbunden, in deren Mitte eine Kugel *e* befindet.

Es ist nöthig, daß die Kugel *e* von ziemlich starkem Glase ist, damit sie nicht durch die Einwirkung der Hitze leide und zu schmelzen anfangen. Auch ist es hier besser, an eine kleine Glaskugel von starkem Glase zu beiden Seiten kleine Glasröhren anzulöthen, als eine Glasröhre in der Mitte zu einer Kugel auszublasen. Eine kleine Glasröhre an der Kugel, die von der Glasröhre mit Chlorcalcium am entferntesten ist, wird in eine Spindel ausgezogen.

Man wägt zuerst die leere Kugel *e* mit den beiden kleinen angelötheten Glasröhren genau, dann bringt man in die Kugel so viel von der zu untersuchenden Substanz, wie man untersuchen will, und sieht darauf, daß Alles in die Kugel *e* komme. Die auf beiden Seiten befindlichen kleinen Glasröhren reinigt man mit der Feder einer Feder sehr sorgfältig, wenn etwas von der Substanz in ihnen liegt. Darauf wägt man die Kugel *e* ab, und findet nun durch den Gewichtsüberschuß die Menge der zu untersuchenden Substanz.

Es ist in den meisten Fällen gut, die Substanz

in der Röhre *h* verdichtet worden ist. Dies kann aber nicht unmittelbar durch Wägung der beiden Kugeln *e* und *g* mit der Röhre *h* geschehen. Der letzte Tropfen des gebildeten Wassers bleibt in der Spitze sitzen, die in *g* endigt; deshalb schneidet man mittelst einer scharfen Feile den einen Theil der Glasröhre mit der Spitze hinter der Kugel *e* ab, und wägt die Kugel *g* mit der Röhre *h* und dem Theile der Glasröhre, welcher vorher mit der Kugel *e* verbunden war, zusammen. Darauf trocknet man diesen und wägt ihn allein. Man wägt ferner die Kugel *e* ohne den abgeschnittenen Theil der Glasröhre, und addirt zu diesem Gewichte das des letzteren. Hierdurch erfährt man, wie viel die Substanz in *e* durch die Behandlung mit Wasserstoffgas an Gewicht verloren hat. Dieser Gewichtsverlust besteht in Sauerstoff. Durch das Gewicht der Kugel *g* und der Röhre *h* nach dem Versuche, wenn das Gewicht der getrockneten Glasröhre davon abgezogen ist, erfährt man das Gewicht des gebildeten Wassers. Man berechnet die in demselben enthaltene Menge Sauerstoff, welche sehr genau, oder doch wenigstens fast sehr genau mit dem Gewichtsverlust übereinstimmen muß, den die Substanz in *e* durch die Reduction mit Wasserstoffgas erlitten hat.

Man könnte bei diesem Versuche bloß die Menge des reducirten Eisens in der Kugel *e* allein bestimmen, und in der That wird der ganze Apparat weit einfacher, wenn man das gebildete Wasser nicht auch wägen wollte. Wenn man indessen Schlüsse auf die Menge des in der untersuchten Substanz enthaltenen Eisenoxyduls und Eisenoxyds machen will, so kann die Bestimmung des gebildeten Wassers eine Bestätigung für die Menge des Sauerstoffs sein, den die Substanz durch Behandlung mit Wasserstoffgas verloren hat. — In den meisten Fällen kann man sich, wegen der weit größeren Einfachheit des Apparates, damit begnügen, den Sauerstoffgehalt der Verbindung aus dem Gewichtsverluste zu bestimmen, den die-

dieselbe durch die Behandlung mit Wasserstoffgas erleidet. Zu diesem Ende bringt man an dem Apparat *e* weder die Glaskugel *g*, noch die Chlorcalciumröhre *h* an, sondern sieht nur darauf, daß die hintere Glasröhre, welche an die Kugel *e* angelöthet ist, etwas lang sei. Das sich bildende Wasser treibt man durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe fort, und wenn an der Mündung des Apparats *e* sich das entweichende Wasserstoffgas entzündet, so muß man nur darauf sehen, daß durch's Glühen der Röhrenöffnung kein Splitterchen des Glases verloren gehe, was sehr leicht der Fall sein kann, wenn das gebildete Wasser das glühende Glas an der Röhrenöffnung berührt.

Man könnte ferner die Kugel *g* weglassen, und die ganze Menge des gebildeten Wassers durch das Chlorcalcium in der Röhre *h* absorbiren lassen. Dadurch würde indessen in den meisten Fällen die Bestimmung des Wassers nicht genau ausfallen; auch könnte dies nur geschehen, wenn die Menge des sich bildenden Wassers sehr gering ist; denn bei größeren Mengen desselben würde ein Theil des Chlorcalciums aufgelöst werden und beinahe bis zur Spitze *i* fließen, wodurch Wasser, wenn auch nur durch Verdampfung, verloren gehen könnte. In vielen Fällen ist es auch wichtig, die Natur des sich bildenden Wassers zu untersuchen. Man muß wenigstens immer zusehen, ob es Lackmuspapier unverändert läßt; denn oft kann es dasselbe röthen oder bläuen, wodurch man sieht, daß das zur Analyse angewandte Eisenoxyd nicht ganz rein von fremdartigen Beimischungen gewesen ist.

Eine andere Vorsichtsmaafsregel bei diesem Versuche ist ferner, die Kugel *e* so stark zu erhitzen, wie es das Glas derselben nur immer ertragen kann. Wendet man eine gelindere Hitze an, so wird wohl das Eisenoxyd vollständig reducirt, aber das reducirte Eisen kann dann die Eigenschaft haben, sich pyrophorisch zu entzünden,

wenn es mit atmosphärischer Luft in Berührung kommt. Man muß ferner auch die Vorsicht nicht unterlassen, das Wasserstoffgas nur sehr langsam strömen zu lassen, damit nicht nur die ganze Menge des gebildeten Wassers sich in *g* und *h* verdichte, sondern damit auch aller Wasserdampf, den das Gas enthält, wenn es aus der Flasche *a* strömt, durch das Chlorcalcium der Röhre *d* absorbiert werde.

Enthält die Substanz andere Oxyde, die durch die Behandlung mit Wasserstoffgas nicht reducirt werden, so findet man diese, wenn die Substanz nach dem Versuche durch Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird. Es bleiben dann oft kleine Mengen fremdartiger Bestandtheile durch die Säure ungelöst zurück, deren Gewicht man bestimmt und von dem der genommenen Substanz abzieht.

Durch diesen Versuch findet man indessen nur die Menge des Sauerstoffs in einer Verbindung aus Eisenoxyd und Eisenoxydul. Es giebt indessen Methoden, sowohl die Menge des Eisenoxys, als auch die des Eisenoxyduls zu bestimmen. Diese Methoden können auch oft angewandt werden, wenn die beiden Oxyde des Eisens mit andern Substanzen verbunden sind; aber nothwendig ist es, daß die Substanz sich in Chlorwasserstoffsäure auflöse.

Um die Menge des Eisenoxys zu bestimmen, wendet man folgende Methode an: Eine genau gewogene Menge der Substanz wird in eine geräumige Flasche gethan, die durch einen Glasstöpsel luftdicht verschlossen werden kann. Man kann die Substanz in Stücken anwenden, wenn sie in diesem Zustande sich in Chlorwasserstoffsäure leicht auflöst; ist dies nicht der Fall, so wird sie vor dem Wägen gepulvert. Die Flasche wird darauf mit Kohlensäuregas auf die Weise gefüllt, daß man dasselbe durch eine Glasröhre bis beinahe auf den Boden der Flasche leitet, ohne daß diese Röhre die zu unter-

nuchende Substanz berührt. Wenn man glaubt, daß das schwerere Kohlensäuregas die atmosphärische Luft aus der Flasche getrieben hat, so nimmt man die Glasröhre aus der Flasche, gießt schnell die zur Auflösung nothwendige Menge von Chlorwasserstoffsäure in dieselbe, und verschließt sie; zur Sicherheit verbindet man sie noch mit nasser Schweinsblase.

Ist die Auflösung der Substanz vollständig erfolgt, so öffnet man die Flasche und füllt sie schnell mit Wasser an, das so viel Schwefelwasserstoff wie möglich aufgelöst enthält. Diese Auflösung des Schwefelwasserstoffs muß kurz vor dem Gebrauche bereitet, vollkommen klar, und durchaus frei von ausgeschiedenem Schwefel sein. Man verschließt unmittelbar darauf die Flasche und verbindet sie wiederum mit Schweinsblase. Das Wasser wird milchicht, klärt sich aber nach Verlauf von einigen Tagen, indem sich Schwefel abscheidet. Durch den Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs ist das in der Auflösung befindliche Eisenoxyd zu Eisenoxydul reducirt worden, während Schwefel sich ausscheidet. Wird die Auflösung durch den Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nicht milchicht, und scheidet sich kein Schwefel ab, so ist in der Substanz kein Eisenoxyd, sondern nur Eisenoxydul enthalten.

Hat sich Schwefel ausgeschieden, so gießt man die klare Flüssigkeit ab, und filtrirt sie so schnell wie möglich durch ein kleines gewogenes Filtrum, auf welches man auch den Schwefel bringt und ihn aussüßt. Während des Filtrirens muß der Zutritt der atmosphärischen Luft auf das sorgfältigste abgehalten werden, damit sich aus dem unzersetzten aufgelösten Schwefelwasserstoff kein Schwefel abscheide. Der Schwefel wird auf dem Filtrum bei sehr gelinder Hitze getrocknet und darauf gewogen. Man muß ihn nach dem Wägen verbrennen, um zu sehen, ob er rein ist. Enthielt die Substanz fremdartige Beimengungen, die in Chlorwasserstoffsäure sich nicht

lösten, wie z. B. kleine Mengen von Kieselsäure, so findet man diese nach der Verbrennung des Schwefels; und bestimmt dann ihr Gewicht, und zieht es von dem Schwefels ab. Sind gröfsere Mengen von Kieselsäure darin enthalten, so bestimmt man das Gewicht des Schwefels auf eine Weise, wie es weiter unten (beim Kiesel wird erörtert werden. — Durch das Gewicht des Schwefels findet man die Menge des in der zu untersuchenden Substanz enthaltenen Eisenoxyds nach den Tabellen.

Es ist bei diesem Versuche nöthig, die gehörige Menge von Schwefelwasserstoffwasser anzuwenden. Oeffnung der Flasche mufs die Flüssigkeit noch deutlich nach Schwefelwasserstoff riechen; ist dies nicht der Fall, so war die Menge des Eisenoxyds in der zu untersuchenden Substanz zu grofs gegen die des Schwefelwasserstoffwassers.

Eine andere Methode, die Menge des Eisenoxyds zu bestimmen, ist von Berzelius angegeben worden (Poggendorff's Annalen, Bd. XX. S. 541.). Man bringt die Substanz in einer Flasche, die luftdicht verschlossen werden kann, in Chlorwasserstoffsäure auf, nachdem vorher die atmosphärische Luft durch Kohlensäuregas derselben getrieben hat. Die Auflösung kann durch milde Wärme unterstützt werden; wenn etwas ungelöst bleibt, wird die klare Flüssigkeit abgegossen, und das Ungelöste schnell mit kochendheifsem und luftfreiem Wasser abgespült. Die sämmtliche Flüssigkeit bringt man in eine Flasche, welche eine gewogene Menge von metallischem Silberpulver und gekochtes luftfreies Wasser enthält, womit man auch den noch übrigen leeren Raum der Flasche beinahe anfüllt; darauf wird die Flasche gleich verschlossen.

Das Silberpulver zu diesem Versuche erhält man am besten, wenn man auf geschmolzenes Chlorsilber Wasser giefst, das schwach sauer gemacht worden ist, und ein Stück Zink so lange darauf liegen läfst, bis alles Si-

sche, und läßt das gefällte Eisenoxyd mit der überschüssig zugesetzten kohlensauren Kalkerde sich absetzen. Man filtrirt die Fällung, süßt sie schnell mit ausgekochtem Wasser aus, löst sie in Chlorwasserstoffsäure auf, und fällt aus der Auflösung mittelst Ammoniak das Eisenoxyd, aber beim Ausschluss der Luft, damit das Oxyd nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde.

In der abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man das Eisenoxydul, indem man dasselbe durch Salpetersäure in Eisenoxyd verwandelt, und aus der Menge desselben die Menge des Oxyduls nach den Tabellen berechnet.

Enthält die zu untersuchende Substanz Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Arseniksäure, so kann diese Methode nicht angewandt werden.

Statt der kohlensauren Kalkerde ist es bei Weitem besser sich bei dieser Methode der kohlensauren Baryterde zu bedienen. Doch muß sie nur in der Kälte mit der Auflösung behandelt und nicht damit erwärmt werden.

Diese Methode kann nur bei der größten Vorsicht ein sich der Wahrheit näherndes Resultat geben, da es gar zu schwierig ist, das durch kohlensaure Baryt- oder Kalkerde gefällte Eisenoxyd zu filtriren, ohne daß die Menge desselben nicht durch etwas Oxyd vermehrt werden sollte, welches durch Oxydation des Oxyduls entsteht, wenn man auch alle angeführte Vorsichtsmaafsregeln beobachtet.

Die Methode, nach welcher man die Menge des Eisenoxyduls in einer Verbindung beider Oxyde des Eisens bestimmen kann, ist folgende: Man löst eine gewogene Menge derselben auf eine ähnliche Weise, wie bei den früher beschriebenen Methoden, in einer Flasche, die mit einem Glasstöpsel gut verschlossen werden kann, in Chlorwasserstoffsäure auf, nachdem man die Flasche vorher mit Kohlensäuregas angefüllt hat. Die Flasche braucht hierbei nicht so groß zu sein, wie in dem Falle, wenn man die Menge des Eisenoxyds mittelst Schwefel-

des reducirten Goldes ab, wodurch man erst die richtige Menge desselben erfährt.

Diese Methode, die Menge des Eisenoxyduls zu bestimmen, läßt sich in vielen Fällen anwenden, wo die Methoden, die Menge des Eisenoxyds zu finden, nicht angewandt werden können.

Es ist schon angeführt worden, daß alle diese Methoden keine Anwendung finden können, wenn die zu untersuchende Substanz in Chlorwasserstoffsäure unlöslich ist. Ist dies der Fall, so fehlen nicht nur Methoden, die relativen Mengen von Eisenoxyd und Eisenoxydul in einer solchen Substanz quantitativ zu bestimmen, sondern es fehlen selbst oft die Mittel, mit Gewißheit zu bestimmen, auf welcher Oxydationsstufe das Eisen in der Substanz sich befindet. Man erhält bei der Analyse einer solchen Substanz die Menge des Eisens als Eisenoxyd. Gewöhnlich wird angenommen, daß das Eisen, wenn kein Ueberschuß bei der Analyse erhalten wird, als Oxyd in der zu untersuchenden Substanz enthalten sei, und daß ein Ueberschuß auf einen Gehalt von Eisenoxydul deute. Wenn die Analyse mit Sorgfalt ausgeführt worden ist, so ist dies zwar richtig, wenn dabei das Eisen der Hauptbestandtheil in der zu untersuchenden Substanz ist; ist dies aber nicht der Fall, so muß man es aufgeben, durch Versuche die Oxydationsstufen des Eisens zu bestimmen. Selbst wenn die andern in der Substanz enthaltenen Oxyde durch Wasserstoffgas nicht reducirt werden, so kann man diese Reduction nicht anwenden, um die Sauerstoffmenge in den Oxyden des Eisens zu bestimmen, da gewöhnlich in solchen Substanzen, die in Chlorwasserstoffsäure unlöslich sind, die Eisenoxyde nicht durch Wasserstoffgas reducirt werden können.

Durch die Farbe, welche die Substanz besitzt, auf den Oxydationsgrad des in ihr befindlichen Eisens schließen zu wollen, ist oft sehr trügend; doch nimmt man ge-

einander getrennt werden sollen. Sind die Mengen der bedeutender, so ist es unmöglich das ausgeschiedene Eisenoxyd frei von Zinkoxyd zu erhalten. In die Falle muß man beide Oxyde durch bernsteinsaures Ammoniak, oder durch bernsteinsaures Natron trennen, indem man vor dem Zusatze desselben die Auflösung des Ammoniak neutralisirt, oder vielmehr ganz wenig übersättigt hat, so daß dadurch eine sehr geringe Menge Eisenoxyd gefällt worden ist.

Die Trennung des Zinkoxyds vom Eisenoxyde wird mittelst kohlensaurer Kalkerde, oder weit besser mittelst kohlensaurer Baryterde sehr gut ausgeführt. Man löst beide Oxyde in einer Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure, auf, vermeidet aber dabei einen Ueberschuß derselben, setzt darauf einen Ueberschuß der kohlensauren Baryterde hinzu, und rührt selbe fleißig in der Auflösung in der Kälte um. Nach einer Stunde ist das Eisenoxyd vollständig gefällt. Man erhält es von der überschüssigen kohlensauren Baryterde getrennt auf die Weise, wie es oben, S. 82., bei der Trennung des Manganoxyduls vom Eisenoxyd angegeben ist; auch aus der abfiltrirten Flüssigkeit trennt man das Zinkoxyd von der aufgelösten Baryterde auf ähnliche Weise, wie es dort, bei der Trennung des Manganoxyduls von derselben, angegeben ist.

Man erhält immer bei dieser Trennung, wie bei allen Trennungen mittelst kohlensaurer Baryterde, eine geringe Menge von Eisenoxyd mehr, als man erhalten sollte, weil eine Spur von Zinkoxyd mit dem Eisenoxyde gefällt wird, doch ist diese nur sehr unbedeutend.

Eine andere Trennung des Zinkoxyds vom Eisenoxyde besteht darin, daß man die Oxyde in Essigsäure auflöst, und durch die Auflösung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet. Aus einer Auflösung in Essigsäure wird das Zinkoxyd vollständig durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelzink gefällt, während bei einem Ueberschuß

ren Baryterde in diesem Falle besondere Schwierigkeiten hat, weil die Flüssigkeit nicht erwärmt werden darf, mittelbar nach der Fällung, vermittelt der essigsäure Baryterde, einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durch die milchichte Flüssigkeit zu leiten, nachdem man von derselben noch freie Essigsäure hinzugefügt hat. Zinkoxyd schlägt sich zwar im Anfange mit etwas grauer Farbe von einer Spur von eingemengtem Schwefeleisen nieder, der Niederschlag wird indessen entfärbt, wenn man die Flüssigkeit erwärmt, und darauf von Neuem Schwefelwasserstoffgas durch dieselbe leitet.

Der Niederschlag wird darauf filtrirt und mit Wasser ausgesüßt, zu welchem man etwas Schwefelwasserstoffwasser gemischt hat. Er wird mit dem Filtrat concentrirter Chlorwasserstoffsäure warm digerirt, aus der filtrirten sauren Flüssigkeit das Zinkoxyd gefällt. — Aus der vom Schwefelzink getrennten Auflösung mit Schwefelsäure die aufgelöste Baryterde gefällt, auf durch Erhitzen mit Salpetersäure das Eisenoxyd in Oxyd verwandelt, und letzteres, nach Abscheidung schwefelsauren Baryterde, durch Ammoniak gefällt.

Es ist nöthig den Gang so, wie er angegeben ist, zu schlagen; auch ist es nothwendig, daß in der Flüssigkeit aus welcher das Zinkoxyd durch Schwefelwasserstoff gefällt werden soll, außer Essigsäure keine unorgan. Säure vorhanden sei, weil sonst ein Theil des Zinks nicht als Schwefelzink ausgeschieden wird, sondern in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt.

Trennung des Zinkoxyds vom Eisenoxydul. — Hat man Zinkoxyd vom Eisenoxydul zu trennen, so muß man entweder letzteres durch Erhitzen mit Salpetersäure in Eisenoxyd verwandeln, und kann es dann durch bernsteinsaures Alkali oder kohlensaure Baryterde trennen, oder man verwandelt beide in essigsaure Salze, und trennt darauf die Oxyde durch Schwefelwasserstoffgas. Die Verwandlung beider Basen in essig-

geschehen, daß man die Oxyde in essigsäure Salze verwandelt, und aus der mit freier Essigsäure versetzten Auflösung das Zinkoxyd als Schwefelzink durch Schwefelwasserstoffgas fällt.

Trennung des Zinkoxyds von der Thonerde. — Man scheidet beide Oxyde von einander, entweder wenn man sie in einem großen Uebermaaße von Kali auflöst, und aus dieser Auflösung das Zinkoxyd durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelzink fällt, oder da man sie in essigsäure Salze verwandelt, und aus der Auflösung derselben durch Schwefelwasserstoffgas das Zinkoxyd als Schwefelzink niederschlägt. Die Verwandlung des Zinkoxyds und der Thonerde, besonders wenn sie vorher geglüht worden sind, in essigsäure Salze, geschieht ganz auf dieselbe Weise, wie die des Zinkoxyds und des Eisenoxyds, wenn beide durch Schwefelwasserstoffgas getrennt werden sollen (S. 108.).

Es giebt indessen eine in der Natur vorkommende Verbindung von Thonerde und Zinkoxyd, die man Gallit nennt, welche in Säuren unauflöslich ist. Dieser Gallit steht auch der Einwirkung des kohlensauren Kalis wider, wenn sie damit geschmolzen wird; sie kann nur durch Schmelzen mit reinem Kali, oder durch sehr starkes Gähren mit kohlensaurer Baryterde in Säuren auflöslich gemacht werden. Die Behandlung dieser Substanz mit Kali geschieht auf dieselbe Weise, wie die Behandlung einer kieselsäurehaltiger Substanzen mit Kali oder Baryterde. Dieses Verfahren wird weiter unten, wenn von der Analyse kieselsäurehaltiger Substanzen die Rede sein wird, ausführlich angegeben werden.

Trennung des Zinkoxyds von der Talkerde. — Von der Talkerde scheidet man das Zinkoxyd fast auf dieselbe Weise, wie das Manganoxydul von der Talkerde getrennt wird. Zu der Auflösung wird Chlorwasserstoff-Ammoniak gesetzt, so daß durch hinzugesetztes Ammoniak Talkerde und Zinkoxyd aufgelöst bleibt.

geschehen, daß man die Oxyde in essigsäure Salze verwandelt, und aus der mit freier Essigsäure versetzten Auflösung das Zinkoxyd als Schwefelzink durch Schwefelwasserstoffgas fällt.

Trennung des Zinkoxyds von der Thonerde. — Man scheidet beide Oxyde von einander, entweder wenn man sie in einem großen Uebermaasse von Kali auflöst, und aus dieser Auflösung das Zinkoxyd durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelzink fällt, oder daß man sie in essigsäure Salze verwandelt, und aus der Auflösung derselben durch Schwefelwasserstoffgas das Zinkoxyd als Schwefelzink niederschlägt. Die Verwandlung des Zinkoxyds und der Thonerde, besonders wenn sie vorher geglüht worden sind, in essigsäure Salze, geschieht ganz auf dieselbe Weise, wie die des Zinkoxyds und des Eisenoxyds, wenn beide durch Schwefelwasserstoffgas getrennt werden sollen (S. 108.).

Es giebt indessen eine in der Natur vorkommende Verbindung von Thonerde und Zinkoxyd, die man Gahnit nennt, welche in Säuren unauflöslich ist. Diese widersteht auch der Einwirkung des kohlensauren Kali's, wenn sie damit geschmolzen wird; sie kann nur durch Schmelzen mit reinem Kali, oder durch sehr starkes Glühen mit kohlensaurer Baryterde in Säuren auflöslich gemacht werden. Die Behandlung dieser Substanz mit Kali geschieht auf dieselbe Weise, wie die Behandlung einiger kieselsäurehaltiger Substanzen mit Kali oder Baryterde. Dieses Verfahren wird weiter unten, wenn von der Analyse kieselsäurehaltiger Substanzen die Rede sein wird, ausführlich angegeben werden.

Trennung des Zinkoxyds von der Talkerde. — Von der Talkerde scheidet man das Zinkoxyd fast auf dieselbe Weise, wie das Manganoxydul von der Talkerde getrennt wird. Zu der Auflösung wird Chlorwasserstoff-Ammoniak gesetzt, so daß durch hinzugefügtes Ammoniak Talkerde und Zinkoxyd aufgelöst bleiben.

Ist

in einer Flasche vorzunehmen, die sich verkorken lässt, wodurch der Zutritt der atmosphärischen Luft abgehalten werden kann. In dieser lässt man das Schwefelzink erst senken, ehe man es filtrirt. Die vom Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit wird erst sauer gemacht und erwärmt, dann filtrirt man sie und fällt die Kalkerde.

Wenn Kalkerde und Zinkoxyd in essigsäure Salze verwandelt werden können, so können sie aus der essigsauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas getrennt werden, welches das Zinkoxyd als Schwefelzink fällt. Umwandlung beider Oxyde in essigsäure Salze geschieht, indem man sie durch kohlensaures Alkali als kohlensaure Salze fällt, und diese in Essigsäure auflöst.

Trennung des Zinkoxyds von der Strontianerde. — Die Strontianerde kann vom Zinkoxyd auf ähnliche Weise getrennt werden, wie die Kalkerde vom Zinkoxyde, doch muss man nur die beiden zuletzt erwähnten Methoden wählen, nicht die vermittelst kohlensauren Ammoniaks.

Trennung des Zinkoxyds von der Baryterde. — Die Baryterde trennt man vom Zinkoxyde auf die Art, dass man erstere in der Flüssigkeit durch Schwefelsäure fällt, und in der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit das Zinkoxyd niederschlägt.

Trennung des Zinkoxyds von den Alkalien. — Von den feuerbeständigen Alkalien scheidet man das Zinkoxyd auf die Weise, dass man die Auflösung ammoniakalisch macht, und das Zinkoxyd durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelzink fällt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird dann sauer gemacht, erwärmt und filtrirt, darauf dampft man sie bis zur Trockniss ab und glüht die trockene Masse, wodurch die Alkalien mit der Säure verbunden zurückbleiben, mit welcher sie vor der Trennung vereinigt waren, wenn sie ein durch die Hitze nicht stöbbares Salz damit bilden.

Wenn die Alkalien und das Zinkoxyd in essigsäure Salze verwandelt werden können, so können sie aus der essigsauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas getrennt werden, welches das Zinkoxyd als Schwefelzink fällt.

sen: Man gießt in die Flasche *a*, welche Zink und Wasser enthält, Schwefelsäure durch den Trichter *b* ein, und entwickelt so auf die bekannte Weise einen langsamen Strom von Wasserstoffgas. Dieses entweicht durch eine rechtwinklicht gebogene Glasröhre, die zwei Kugeln *c c* enthält, worin sich die Feuchtigkeit des Gases größtentheils verdichtet; um es vollkommen zu trennen, leitet man es noch durch eine Glasröhre *d*, die mit Chlorcalcium gefüllt ist, und läßt es dann durch die G



kugel *g* über das Kobaltoxyd strömen. An die Glasröhre *g*, die von starkem, schwer schmelzbarem Glase gemacht, sind zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet. Diese Röhren sind leer gewogen worden; nachdem das Oxyd hineingebracht ist, und die angelötheten Glasröhren mit der Hilfe einer Feder von den zurückgebliebenen Oxydtheilen gereinigt worden sind, hat man sie wieder gewogen, um dadurch die Menge des Oxyds zu erfahren, die zur Reduktion angewandt wird. Die verschiedenen Theile des Apparats sind durch Cautschuckröhren verbunden. Wenn der ganze Apparat mit Wasserstoffgas gefüllt ist, fängt man an die Kugel *g* mit dem Kobaltoxyd langsam zu erhitzen; allmählig verstärkt man die Hitze, aber so, daß die Kugel stark glüht. Diese starke Hitze ist nothwendig, weil sonst das reducirte Kobalt sich beim Zutritt der atmosphärischen Luft pyrophor

Trennung des Kobaltoxyds vom Zinkoxyd
 — Vom Zinkoxyd kann das Kobaltoxyd nicht durch reine Kaliauflösung getrennt werden, auch dann nicht, wenn man die Auflösung beider mit einem grossen Ueberschusse derselben kocht. Das Zinkoxyd wird zwar dadurch aufgelöst, aber das ungelöst zurückbleibende Kobaltoxyd enthält noch immer eine grosse Menge Zinkoxyd, welches durch kein Uebermaass des Kali's davon geschieden werden kann.

Die beste Methode, beide Oxyde von einander scheiden, besteht darin, dass man sie in essigsaure Salze verwandelt, und aus der Auflösung derselben, zu welcher man noch freie Essigsäure hinzufügen muss, das Zinkoxyd mittelst Schwefelwasserstoffgas als Schwefelzink fällt. Das Kobaltoxyd bleibt aufgelöst, doch nur wenn hinreichende freie Essigsäure in der Auflösung ist; denn in einer neutralen essigsauren Auflösung wird das Kobaltoxyd vollständig durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelkobalt gefällt. Es ist nothwendig, dass ausser Essigsäure keine andere Säure in der Flüssigkeit sei, weil bei Gegenwart unorganischer Säure das Zinkoxyd nicht vollständig durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird. — Wie man Oxyde am besten in essigsaure Salze verwandelt, geschieht auf dieselbe Weise, wie es bei der Trennung des Zinkoxyds vom Manganoxydul gezeigt worden ist (S. 111).

Trennung des Kobaltoxyds vom Eisenoxyd
 — Vom Eisenoxyd trennt man das Kobaltoxyd auf dieselbe Weise, wie man Manganoxydul vom Eisenoxyd trennt. Man setzt zu der Auflösung beider, besonders wenn wenig Eisenoxyd zugegen ist, Chlorwasserstoff-Ammoniak, das, in hinreichender Menge zu einer Auflösung von Kobaltoxyd gesetzt, die Fällung desselben durch Ammoniak verhindert. Ist die Auflösung sehr sauer, so ist der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak nicht nöthig. Die Auflösung wird alsdann mit Ammoniak unter den oben Vorsichtsmaassregeln gesättigt, wie sie S. 18. angegeben sind. Man fällt alsdann das Eisenoxyd durch

oxydul. — Die Trennung des Kobaltoxyds vom Manganoxydul ist mit vielen Schwierigkeiten verknüpft. Es gelingt nur auf die Weise, daß man beide Oxyde Chlormetalle umändert, und diese mit Wasserstoffgas handelt, wodurch das Chlorkobalt, unter Entwickeln von Chlorwasserstoffgas, zu metallischem Kobalt reducirt wird, während das Chlormangan unverändert bleibt.

Man schlägt zuerst beide Oxyde gemeinschaftlich auf; dies kann durch reine Kaliauflösung geschehen, wie in der Auflösung nicht ammoniakalische Salze oder freies Ammoniak enthalten sind. Ist dies der Fall, so muß man sich des kohlensauren Kali's bedienen, und die Flüssigkeit mit einem Ueberschusse desselben bis zur Trocknis abdampfen. Man kann auch, was besser ist, beide Oxyde gemeinschaftlich durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak aus einer neutralen oder ammoniakalischen Auflösung fällen, die Schwefelmetalle durch Salpetersäure auflösen, und dann aus der salpetersauren Auflösung die Oxyde beider Metalle durch Kaliauflösung fällen.

Die ausgestüßten Oxyde werden geglüht und gegossen. Man bringt davon so viel, als man nöthig glaubt, in eine Glaskugel, an welche zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet sind, und leitet darüber, während die Kugel erhitzt wird, Chlorwasserstoffgas, um die Oxyde in Chlormetalle zu verwandeln. Zur Entwicklung des Chlorwasserstoffgases bedient man sich eines Apparates, wie S. 116. abgebildet ist; nur wird in die Flasche *a* trocknes Chlornatrium geschüttet, und man gießt, abermals nach und nach, durch den Trichter *b* concentrirte Schwefelsäure. Damit das Chlorwasserstoffgas nicht aus dem Trichter *b* entweiche, ist es nur nöthig, einen Glasstab in denselben zu stecken, der nur bis zu dem Anfang des langen Schenkels des Trichters reicht. Man wählt ein Glasstab von solcher Dicke, daß die in den Trichter gegossene Schwefelsäure nur tropfenweise in die Flasche *a* fallen kann. Durch diese einfache Vorrichtung wird

entstehen, wenn ein Glasstab, mit Ammoniak befeuchtet an das Ende des Apparats gehalten wird, so läßt man die Glaskugel erkalten, während die Entwicklung von Wasserstoffgas noch nicht aufhört.

Nach dem gänzlichen Erkalten bringt man die Glaskugel in Wasser, wodurch Chlormangan aufgelöst wird und fein zertheiltes metallisches Kobalt ungelöst zurück bleibt. Das Chlormangan wird indessen nicht vollständig aufgelöst, sondern es bleiben davon noch braune Flocken zurück, die sich vermehren, wenn die Auflösung lange der atmosphärischen Luft ausgesetzt bleibt. Die Flocken werden aber durch wenige Tropfen Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Da sie länger im Wasser suspendirt bleiben, als das metallische Kobalt, so kann man es mit der Chlormanganauflösung hiervon abgießen. Das Kobalt wird nun noch mit Wasser übergossen, das durch einige Tropfen äußerst verdünnter Chlorwasserstoffsäure sehr schwach sauer gemacht worden ist, wodurch die zurückgebliebenen Spuren von Mangan völlig aufgelöst werden, während das Kobalt unangegriffen bleibt. Man gießt dieses Wasser aber bald davon ab, und süßt das Kobalt noch durch reines Wasser völlig aus. Es kann auf einem gewogenen Filtrum filtrirt und bei sehr mäßiger Hitze schnell getrocknet und dann gewogen werden. Wenn man sicherer gehen, so erhitzt man einen gewogenen Theil davon in Wasserstoffgas auf die Weise, wie S. 116. gezeigt worden ist. — Aus der Auflösung des Chlormangans fällt man durch kohlensaures Alkali kohlensaures Manganoxydul auf die Weise, wie es oben S. 63., angegeben worden ist.

Döbereiner (Annalen der Pharmacie, Bd. XI S. 245.) hat folgende Methode angegeben, um Kobalt vom Mangan zu scheiden. Man verwandelt beide Chlormetalle, löst diese in wasserfreiem Weingeist auf und setzt der gesättigten Auflösung die 15- bis 20fache Volummenge reinen Aethers zu. Das Manganchlorür w

gewöhnlich annimmt. Mit dem Schwefelkobalt fällt etwas Schwefelmagnesium nieder, besonders wenn das Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht einen Ueberschuss an Schwefel oder Schwefelwasserstoff enthält. Die Gegenwart der Talkerde kann man, wenn das Schwefelkobalt in Kobaltoxyd verwandelt worden ist, in diesem leicht übersehen. Es ist gut, das Kobaltoxyd in Salpetersäure aufzulösen, die Auflösung zur Trockniss zu verdampfen, und die trockene Masse bei einer Temperatur zu erhitzen, welche noch nicht bis zum sichtbaren Glühen geht. Dadurch erhält man Kobaltsuperoxyd, und die Talkerde lässt sich mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure ausziehen. Letzteres ist vorzuziehen, wenn man bloß die Lösung bis zur Trockniss abzdampfen und zu glühen braucht, um reine Talkerde zu erhalten. Diese Scheidungsmethode ist indessen nicht vollständig und es hält schwer, aus einem Kobaltoxyd, das Talkerde enthält, letztere vollständig auszuscheiden, ohne nicht etwas Kobaltoxyd zugleich aufzulösen.

Wenn man das Kobaltoxyd und die Talkerde

der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Kobaltoxyd durch reines Kali.

Trennung des Kobaltoxyds von den Alkalien. — Von den feuerbeständigen Alkalien trennt man das Kobaltoxyd auf die Weise, daß man zu der neutralen oder ammoniakalischen Auflösung Schwefelwasserstoff-Ammoniak setzt, und dadurch Schwefelkobalt fällt. In der abfiltrirten Flüssigkeit zerstört man erst den Ueberschuß des hinzugesetzten Schwefelwasserstoff-Ammoniak durch eine Säure, und bestimmt dann die Menge des Kali's auf die bekannte Weise.

XVIII. Nickel.

Bestimmung des Nickels und des Nickeloxys. — Das Nickeloxyd wird aus seinen Auflösungen, wie das Kobaltoxyd, am besten durch reine Kalilösung niedergeschlagen. Es fällt als ein apfelgrüner voluminöser Niederschlag so vollständig, daß in der abfiltrirten Flüssigkeit keine Spuren von Nickeloxyd mehr entdeckt werden können, wenn bei der Fällung die gehörige Vorsicht beobachtet, und vorzüglich, wenn das Ganze erhitzt worden ist. Der Niederschlag ist schwer auszusüßen, weshalb dazu heißes Wasser angewandt werden muß. Nach dem Aussüßen wird er getrocknet, geglüht und gewogen. Durch das Glühen wird er schwächer, besteht dann aus reinem Oxyd, das bei mehrmaligem Glühen und Erkalten keine Gewichtsveränderung erleidet. Es ist daher nicht nöthig, das geglühte Nickeloxyd durch Wasserstoffgas zu reduciren, was beim Kobaltoxyd erforderlich ist.

Zum Füllen des Nickeloxys muß man sich immer des reinen Kali's bedienen, weil es durch kohlensaures Kali oder kohlensauren Natron nicht so vollständig fällt wird.

Reines Kali schlägt das Nickeloxyd nicht nur

Es gelingt nie, oder doch nur höchst selten, den Ueberschufs des zur Nickeloxydauflösung hinzugesetzten Schwefelwasserstoff-Ammoniaks durch eine schwache Säure, z. B. durch Essigsäure, vollständig zu zerstören, ohne zugleich etwas des gefällten Schwefelnickels zu zersetzen. So wie die geringste Menge dieser Säure im Ueberschusse hinzugefügt wird, enthält gleich die vom Schwefelnickel abfiltrirte Flüssigkeit aufgelöstes Nickeloxyd.

Das erhaltene Schwefelnickel wird wie das entsprechende Schwefelkobalt behandelt, um es in Nickeloxyd zu verwandeln (S. 119.). Wie das Schwefelkobalt wird auch das Schwefelnickel nicht durch Chlorwasserstoffsäure allein zersetzt.

Bestimmung des Nickelsuperoxyds. — Das Superoxyd des Nickels wird durch's Glühen in Nickeloxyd verwandelt. Es kann auch durch Erwärmung mit Chlorwasserstoffsäure unter Chlorentwicklung aufgelöst, und aus dieser Auflösung durch Kalilösung Nickeloxyd gefällt werden.

Trennung des Nickeloxyds vom Kobaltoxyd. — Die Trennung des Nickeloxyds vom Kobaltoxyd ist mit Schwierigkeiten verknüpft; es haben die berühmtesten Chemiker dafür Methoden vorgeschlagen, die mehr oder weniger passend sind. Es kann hier nicht davon die Rede sein, wie man überhaupt Nickeloxyd frei von Kobaltoxyd darstellt, ohne darauf Rücksicht zu nehmen, ob auch die ganze Menge des Nickeloxyds erhalten wird; sondern nur davon, wie die quantitative Trennung beider Oxyde am besten bewerkstelligt werden kann.

Die beste Methode ist die von Phillips, deren sich Berzelius (Schweigger's Jahrbuch, B. XXXII. S. 171.) bedient. Man löst danach beide Oxyde in einer Säure auf, und übersättigt die Auflösung mit Ammoniak. Fällt dadurch etwas Kobaltoxyd, so war die Menge des gebildeten ammoniakalischen Salzes nicht hinreichend; man

sung sehr groß ist. Man muß deshalb, wenn man der ammoniakalischen Flüssigkeit Kali gesetzt, und durch keinen Niederschlag erhalten hat, mit dem Setzen des Fällungsmittels fortfahren, und nicht zu sehr die Meinung fassen, daß kein Nickeloxyd in der Auflösung vorhanden sei. Je mehr Chlorwasserstoff-Ammoniak in der Flüssigkeit enthalten war, und je mehr man Kali zur Fällung des Nickeloxys bedarf, um so reiner erhält man dasselbe vom Kobaltoxyd.

Aus der vom Nickeloxyd abfiltrirten Flüssigkeit setzt man nun das Kobaltoxyd am besten dadurch, daß man es durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällt, und das erhaltene Schwefelkobalt auf die Weise behandelt wie es S. 118. angegeben worden ist.

Ist in der Auflösung Talkerde, außer den Oxyden des Kobalts und des Nickels, enthalten, so gelingt die Trennung, nach Berzelius, nicht, weil aus der ammoniakalischen Auflösung durch Kalilösung Kobaltoxyd-Talkerde gefällt wird, welche eine grüne Farbe, wie die Nickeloxys, hat. Es hängt dann von der Menge der Talkerde ab, ob noch etwas oder gar kein Kobaltoxyd in der Auflösung zurückbleibt.

Außer dieser Methode von Phillips bedient man sich häufig zur Trennung der Oxyde des Kobalts und des Nickels einer Methode, welche von Laugier beschrieben ist. Sie eignet sich indessen nur in dem Falle, wenn die Menge des Nickeloxys äußerst gering gegen die des Kobaltoxys ist, und dann ist sie zu empfehlen. Man fällt beide Oxyde durch Kalilösung aus ihrer Auflösung und übergießt sie mit einer Auflösung von Oxalsäure, wodurch sie in oxalsaure Salze verwandelt werden, in einem Ueberschusse von Oxalsäure fast unlöslich sind, weshalb die über den Salzen stehende Flüssigkeit abgossen, oder für sich abgedampft, und der Rückstand der Salze hinzugefügt werden kann. Die Salze werden dann in einem Ueberschusse von Ammoniak aufgelöst.

essigsäure Salze verwandelt, und aus der Auflösung, zu der noch freie Essigsäure hinzugefügt wird, das Zinkoxyd als Schwefelzink fällt. Man verfährt auf dieselbe Weise, wie bei der Trennung des Zinkoxyds vom Manganoxydul (S. 111.) und vom Kobaltoxyd (S. 120.). Wesentlich hierbei ist, daß in der Auflösung keine starke Säure, nur Essigsäure allein, enthalten sei.

Befindet sich in der zu untersuchenden Verbindung Nickel und Zink im metallischen Zustande, wie dies z. B. der Fall ist bei mehreren Metalllegirungen, die in neueren Zeiten als Surrogate des Silbers gebraucht werden, so löst man sie in Salpetersäure oder in Königswasser auf, und fällt aus dieser Auflösung, unter gehöriger Vorsicht, durch kohlensaures Alkali die Oxyde, welche man in überschüssiger Essigsäure auflöst und durch Schwefelwasserstoffgas trennt.

Sind noch andere Metalle in der Verbindung enthalten, so werden diese auf andere Weise getrennt. Ist Kupfer noch zugegen, so scheidet man dieses davon nach einer Methode, die erst später beim Kupfer wird angegeben werden. — Man muß hierbei immer darauf Rücksicht nehmen, daß durch kohlensaures Alkali das Nickeloxyd nicht ganz vollständig gefällt wird.

Trennung des Nickeloxys vom Eisenoxyd. — Das Eisenoxyd trennt man vom Nickeloxyd auf eine ähnliche Weise, wie es vom Kobaltoxyd getrennt wird. Man setzt gewöhnlich zur Auflösung beider, wenn sie eine hinreichende Menge von Chlorwasserstoff-Ammoniak oder anderen ammoniakalischen Salzen enthält, Ammoniak, und fällt dadurch das Eisenoxyd, das schnell abfiltrirt und ausgetüfst wird. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Nickeloxyd durch Kaliauflösung.

Man erhält ein besseres Resultat, wenn man durch bernsteinsaures Alkali das Eisenoxyd vom Nickeloxyd auf ähnliche Weise trennt, wie vom Manganoxydul und Kobaltoxyd (S. 78. und S. 121.).

setzt, so lange stehen, bis das Schwefelnickel sich vollständig abgesondert hat; hierauf filtrirt man es und wäscht es mit Wasser aus, zu welchem noch eine sehr geringe Menge von Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt werden ist. Das erhaltene Schwefelnickel wird so behandelt, wie es oben angeführt worden ist. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird durch eine Säure sauer gemacht und erwärmt; darauf filtrirt man sie wieder, und scheidet von ihr die Talkerde.

Es ist hierbei das zu berücksichtigen, was S. 115 von der Trennung des Kobaltoxyds und der Talkerde gesagt worden ist. Sollte im erhaltenen Nickeloxyd noch Talkerde enthalten sein, so kann diese auf dieselbe Weise wie es beim Kobaltoxyde gezeigt worden ist, erkannt und annähernd geschieden werden.

Kann man Talkerde und Nickeloxyd als neutrale essigsäure Salze erhalten, so können sie aus der verdünnten Auflösung durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas getrennt werden, wodurch, wenn keine freie Essigsäure vorhanden ist, das Nickeloxyd ziemlich vollständig als Schwefelnickel gefällt werden kann, während die Talkerde aufgelöst bleibt.

Es gelingt nicht, die Talkerde von dem Nickeloxalat aus einer ammoniakalischen Flüssigkeit durch Zusatz einer Auflösung von phosphorsaurem Natron zu trennen, wodurch die Talkerde niedergeschlagen wird; die so gefällte phosphorsaure Ammoniak-Talkerde enthält noch Nickeloxyd, das durch keinen Ueberschuß von Ammoniak davon getrennt werden kann, und wodurch das Talkerdesalz grünlich gefärbt wird.

Trennung des Nickeloxyds von der Kalkerde. — Von der Kalkerde trennt man das Nickeloxalat auf folgende Weise: Man macht die verdünnte Auflösung beider ammoniakalisch, fällt dann die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak, und filtrirt die oxalsäure Kalkerde schnell. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Nickeloxyd durch reine Kalialösung.

Trennung des Cadmiumoxyds von den Oxyden des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, den Erden und den Alkalien. — Um Cadmiumoxyd von den bisher abgetrennten Oxyden zu trennen, braucht man nur die Auflösung mit einer Säure, z. B. mit Chlorwasserstoffsäure sauer zu machen, sie darauf mit vielem Wasser zu verdünnen, und durch die verdünnte Auflösung einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoffgas so lange strömen zu lassen, bis die Flüssigkeit vollkommen damit gesättigt ist, und noch stark danach riecht, wenn auch kein Schwefelwasserstoffgas mehr hindurch strömt. Es wird auf diese Weise Schwefelcadmium gefällt, das in einer verdünnten sauren Auflösung unauflöslich ist, während die Oxyde des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans aus sauren Auflösungen, auch wenn diese verdünnt sind, durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen werden.

Will man auf diese Weise Zinkoxyd vom Cadmiumoxyd trennen, so muß man zu der Auflösung mehr Säure hinzusetzen, als erforderlich ist, wenn die Oxyde des Nickels, des Kobalts, des Eisens und des Mangans davon getrennt werden sollen.

Auch die Auflösungen der Erden und der Alkalien werden durch Schwefelwasserstoffgas nicht verändert, und daher leicht dadurch vom Cadmiumoxyd getrennt.

Das gebildete Schwefelcadmium hat eine verschiedene Farbe, je nachdem die Auflösung, aus der es durch Schwefelwasserstoffgas gefällt worden ist, mehr oder weniger verdünnt war, und sieht daher bald orange, bald gelblich aus. Man kann es auf einem gewogenen Filtrum filtriren und mit reinem Wasser aussüßsen; darauf kann man sorgsam, bei einer höchst gelinden Wärme, so lange trocknen, bis es nach mehreren Wägungen nichts am Gewichte verliert. Aus dem Gewichte desselben berechnet man dann die Menge des Oxydes oder des Metalles, je nach

len oder ammoniakalischen Auflösung vollständig durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällen; dann ist es aber nothwendig, den gebildeten Niederschlag mit Chlorwasserstoffsäure zu behandeln, und das Cadmiumoxyd aus der Auflösung durch kohlensaures Kali zu fällen.

XX. Blei.

Bestimmung des Bleies und des Bleioxyds. — Das Bleioxyd wird am besten aus seinen Auflösungen durch oxalsaures Ammoniak gefällt, wobei, wie bei der Fällung der Kalkerde, die Auflösung entweder neutral, oder auch sehr schwach ammoniakalisch sein muß. Das oxalsaure Bleioxyd glüht man nach dem Aussüßen und Trocknen in einem kleinen, offenen, tarirten Porcellantiegel; es wird dadurch in Bleioxyd verwandelt, dessen Gewicht man bestimmt, und daraus die Menge des Bleies berechnet, wenn dies in der Verbindung als Metall enthalten gewesen ist.

Verbrennt man, wie man bei andern Niederschlägen zu thun pflegt, das Filtrum, worauf das oxalsaure Bleioxyd filtrirt worden ist, so kann durch die Kohle des Papiers etwas Bleioxyd reducirt werden. Man muß daher das oxalsaure Bleioxyd so viel wie möglich vom Filtrum abmachen, und dieses besonders zu Asche verbrennen; vor dem Wägen wird dann diese Asche dem geglühten Niederschlage noch zugefügt. Das Verbrennen des Filtrums geschieht am besten in dem Porcellantiegel, ehe das oxalsaure Bleioxyd darin geglüht wird.

Dieselbe Vorsicht ist auch zu beobachten, wenn andere Bleiniederschläge, das schwefelsaure Bleioxyd ausgenommen, geglüht werden, was immer, wenn es sein kann, in kleinen, sehr dünnen Porcellantiegeln über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geschehen muß.

Man kann auch das Bleioxyd durch kohlensaures Ammoniak fällen, wobei die Flüssigkeit aber erwärmt

werden muß. Enthält das zur Fällung bestimmte kohlensaure Ammoniak viel zweifach kohlensaures Ammoniak, so ist es gut, etwas reines Ammoniak hinzuzufügen, weil sonst das Bleioxyd nicht vollständig gefällt wird, indem nur die davon, die indessen nur außerordentlich gering sind, aufgelöst bleiben. Das erhaltene kohlensaure Bleioxyd wird, wie das oxalsaure Bleioxyd, in einem Porzellantiegel geglüht, wodurch es seine Kohlensäure verliert und sich in Oxyd verwandelt, dessen Gewicht man bestimmt.

Will man das Bleioxyd als schwefelsaures Salz bekommen, so ist es nöthig, die Auflösung, nachdem Schwefelsäure hinzugesetzt worden ist, bis zur Trockniss abzupumpen, und den Rückstand so lange in einem Platintiegel zu erhitzen, bis die überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure verjagt worden ist; das erhaltene schwefelsaure Bleioxyd wird gewogen. Das Glühen kann in einem Platintiegel geschehen, wenn in dem schwefelsauren Bleioxyde keine organische Substanzen enthalten waren.

Das Blei in metallischem Zustande wird in seinen Verbindungen in Salpetersäure aufgelöst. In der Auflösung ist Bleioxyd enthalten, dessen Menge man nach den beschriebenen Methoden bestimmt, und daraus die des Bleies berechnet.

Bestimmung der Bleisuperoxyde. — Sie können durch's Glühen in Bleioxyd verwandelt werden. Sind sie in Substanzen enthalten, die nicht geglüht werden dürfen, so können sie durch längere Erwärmung mit Chlorschwefelsäure unter Chlorgasentwicklung in Chlorblei umgeändert werden. Dies kann durch vieles Wasser aufgelöst werden, wenn dadurch das Blei von andern Substanzen getrennt werden kann.

Trennung des Bleioxyds vom Cadmiumoxyd. — Bleioxyd und Cadmiumoxyd trennt man am besten auf die Weise, daß man die Auflösung beider mit Schwefelsäure versetzt, dann bis zur Trockniss abdampft und

verbrennt, ohne dabei schwefelsaures Bleioxyd zu reduciren. Nach dem Glühen wird es gewogen.

Das Schwefelblei kann auch mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure behandelt werden, wobei Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird. Man setzt darauf Salpetersäure hinzu, und dampft das Ganze bis zur Trockniss ab; das Filtrum wird dabei vollständig oxydirt. Die trockene Masse übergießt man in einem Porcellantiegel vorsichtig mit Schwefelsäure, und erhitzt sie so lange, bis die überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure verjagt worden ist; darauf wird das gebildete schwefelsaure Bleioxyd gewogen. Es ist nicht anzurathen, das Chlorblei, das man aus dem Schwefelblei erhält, als solches zu bestimmen.

Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit erwärmt man zuerst so lange, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verschwunden ist, und scheidet dann aus ihr die übrigen Substanzen. War mit dem Bleioxyd vorher Eisenoxyd verbunden, so ist dies durch das Schwefelwasserstoffgas in Oxydul verwandelt worden; die Flüssigkeit muß daher mit Salpetersäure oder mit Chlorgas behandelt werden.

Diese Methode, das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoffgas von den Oxyden zu trennen, die aus ihren sauren Auflösungen nicht dadurch gefällt werden, ist jeder andern Trennungsmethode vorzuziehen, wie z. B. der, das Bleioxyd durch Schwefelsäure zu fällen, wenn die andere mit derselben verbundene Base ein auflösliches Salz mit der Schwefelsäure bildet.

Man kann vollständig Bleioxyd aus neutralen oder ammoniakalischen Auflösungen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelblei fällen, besonders wenn man es von Alkalien oder einigen Erden trennen will. Das erhaltene Schwefelblei muß indessen in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt werden. — Enthält das Schwefelwasserstoff-Ammoniak einen Ueberschuß von Schwefel,

nach dem Trocknen im Porcellantiegel geglüht, woder seine weiße Farbe verliert und gelb wird; wenn Hitze der Spirituslampe nicht zu stark ist, so schmilzt nicht. Das Filtrum reinigt man so viel wie möglich v Niederschlage, und verbrennt es für sich allein zu Asche.

Kohlensaures Kali und reines Kali schlagen das Wismuthoxyd eben so vollständig wie das kohlensaure Ammoniak nieder; der Niederschlag enthält indessen im Spuren von Kali, wenn er auch noch so gut ausgeschieden wird. Kohlensaures Natron fällt aber das Wismuthoxyd nicht so vollständig wie kohlensaures Ammoniak und kohlensaures Kali.

Wenn Wismuthoxyd quantitativ durch kohlensaures Ammoniak niedergeschlagen werden soll, so muß das Oxyd aus die Auflösung ganz frei von Chlorwasserstoff sein. Ist dies nicht der Fall, so wird das Oxyd nicht auch vollständig gefällt, aber der Niederschlag enthält dann Chlorwismuth, das durch keinen Ueberschuß des Fällungsmittels, selbst wenn man auch kohlensaures Natron angewandt hat, vollständig zersetzt werden kann. Wenn ein solcher Niederschlag nach dem Trocknen geglüht wird, so sublimirt sich Chlorwismuth, und es bleibt Wismuthoxyd zurück, das aber noch Chlorwismuth enthält.

Bei quantitativen Analysen darf man daher das Wismuth, Wismuthlegirungen oder Wismuthoxyd nur in Salpetersäure und nicht in Königswasser auflösen. Will man Wismuthoxyd quantitativ bestimmen, wenn die Auflösung Chlorwasserstoffsäure enthält, so muß man es als Schwefelwismuth niederschlagen. Man braucht dann nur zu Salpetersäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu setzen; es fällt Schwefelwismuth nieder, welches nach dem Ausstüßen noch feucht mit dem Filtrum im Trichter nimmt und mit Salpetersäure übergießt. Schwefelwismuth wird hiervon schon in der Kälte gelöst; man digerirt es indessen bei einer mäßigen Wärme so lange, bis der ausgeschiedene Schwefel von ganz gelber

schlagen. — Es ist hierbei nöthig, Schwefel etwas verdünnten Auflösung beider Oxyde wenn diese zu wenig davon enthält, und schwefelsaure Bleioxyd bald zu filtriren, wo auch schwefelsaures Wismuthoxyd in kleine absetzt.

Diese Methode, Wismuthoxyd von Bleioxyden, giebt kein außerordentlich genaues Resultat, das schwefelsaure Bleioxyd nicht ganz unauflöslich in Wasser und in sauren Auflösungen ist; doch ist schwefelsäure weit weniger davon auf, als andere Oxyde.

Eine andere Methode, beide Metalle von einander zu trennen, ist folgende: Die Metalle oder deren Oxyde in Salpetersäure mit möglichst wenigem Wasser verdünnt ist, in ein Gefäß setzen, das mit Wasser gefüllt ist, und das Gefäß mit Wasser ganz wegzulassen, geht nicht an, weil die Metalle oder Oxyde nicht vollständig durch die conc. Salpetersäure aufgelöst werden. Zu der salpetersauren Auflösung man Chlorwasserstoffsäure, so daß durch sie die Metalle vollständig in Chlormetalle verwandelt werden, ein Ueberschuß der Säure vorhanden ist. Man gießt dann eine große Menge starken Alkohols hinzu, und wenn man etwas Aether hinzufügen kann, wo

Alkohol, und fällt mittelst des Schwefelwasserstoffgases das Chlorwismuth als Schwefelwismuth.

Diese Trennung gelingt um so besser, je stärker der angewandte Alkohol ist, wenn er einen kleinen Zusatz von Aether und etwas freie Chlorwasserstoffsäure enthält, wodurch das Chlorblei besser ungelöst bleibt. Doch auch bei diesen Vorsichtsmaafsregeln erhält man, nach Uebersatzen, etwas weniger Chlorblei, oft an 5 Procent, als erhalten sollte, obgleich dieses für sich vollständig löslich in Alkohol ist.

Bleioxyd und Wismuthoxyd als salpetersaure Salze mittelst Alkohol zu trennen, geht nicht an, weil das salpetersaure Bleioxyd selbst im stärksten Alkohol nicht vollständig unauflöslich ist.

Ist Blei vom Wismuth im metallischen Zustande zu trennen, so ist die beste Methode der Trennung die, über die erhitzte Legirung Chlorgas zu leiten, wodurch Chlorwismuth abdestillirt werden kann, während Chlorblei zurückbleibt. Wendet man dabei eine zu starke Hitze an, so kann etwas Chlorblei verflüchtigt werden; ist indessen die angewandte Hitze zu schwach, so wird oft nicht das Chlorwismuth verflüchtigt. Das Chlorwismuth wird in Wasser geleitet, welches so viel Chlorwasserstoffsäure enthält, dafs alles Chlorwismuth aufgelöst bleibt; aus dieser Auflösung fällt man durch Schwefelwasserstoffgas Schwefelwismuth.

Trennung des Wismuthoxyds vom Cadmiumoxyd. — Eine genaue Methode, Cadmiumoxyd vom Wismuthoxyd zu trennen, ist noch nicht bekannt. — Man bedient sich des Ammoniaks zur Scheidung beider bedienend, welches das Cadmiumoxyd leicht auflöst, das Wismuthoxyd hingegen nicht.

Trennung des Wismuthoxyds von den Oxyden des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, den Erden und den Alkalien. — Wismuthoxyd wird durch Schwefelwasserstoff-

sungen milchicht werden, so muß man vorher zu der Auflösung setzen, wodurch die Trüb-
sigkeit vermieden wird, wenn man sie mit
dünnt. Ist dies geschehen, so wird Schwefel-
gas hindurch geleitet. Das gefällte Schwefel-
setzt man durch Salpetersäure auf die Weise,
angegeben ist, und fällt dann aus der salpete-
lösung das Oxyd durch kohlensaures Ammo-

Auf diese Weise trennt man vom Wismuth
Oxyde des Nickels, des Kobalts, des Zinks,
des Mangans, so wie die Erden und Alkalien
vom Schwefelwismuth abfiltrirten Flüssigkeit
Substanzen, die mit dem Wismuthoxyde ver-
ren, geschieden. Wenn diese indessen durch
res Ammoniak nicht fällbar sind, wie die fe-
gen Alkalien, so braucht man zur Trennung
felwasserstoffgas anzuwenden, sondern sie kö-
durch eine Auflösung von kohlensaurem Am-
Wismuthoxyde getrennt werden.

XXII. Uran.

Bestimmung des Uranoxyds. — Da

sige Schwefelsäure in gehöriger Menge vorhanden ist. Das schwefelsaure Bleioxyd bleibt ungelöst zurück, es wird abfiltrirt und mit Wasser ausgesüßt, zu welchem etwas Schwefelsäure gesetzt worden ist; darauf trocknet und glüht man es. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird das Wismuthoxyd durch kohlensaures Ammoniak niederschlagen. — Es ist hierbei nöthig, Schwefelsäure zu der etwas verdünnten Auflösung beider Oxyde zu setzen, wenn diese zu wenig davon enthält, und das gefällte schwefelsaure Bleioxyd bald zu filtriren, weil sich sonst auch schwefelsaures Wismuthoxyd in kleinen Krystallen absetzt.

Diese Methode, Wismuthoxyd von Bleioxyd zu trennen, giebt kein außerordentlich genaues Resultat, weil das schwefelsaure Bleioxyd nicht ganz unauflöslich in Wasser und in sauren Auflösungen ist; doch löst Schwefelsäure weit weniger davon auf, als andere Säuren.

Eine andere Methode, beide Metalle oder deren Oxyde von einander zu trennen, ist folgende: Man löst die Metalle oder deren Oxyde in Salpetersäure auf, die mit möglichst wenigem Wasser verdünnt ist. Das Wasser ganz wegzulassen, geht nicht an, weil die Metalle und die Oxyde nicht vollständig durch die concentrirte Säure aufgelöst werden. Zu der salpetersauren Auflösung setzt man Chlorwasserstoffsäure, so daß durch sie die Oxyde vollständig in Chlormetalle verwandelt werden und noch ein Ueberschuß der Säure vorhanden ist. Dann setzt man eine große Menge starken Alkohols hinzu, zu welchem man etwas Aether hinzufügen kann, wodurch Chlorblei ungelöst bleibt und Chlorwismuth aufgelöst wird, welches durch keine Verdünnung mit Alkohol theilweise, wie durch Wasser, zersetzt wird. Man läßt das Chlorblei sich vollständig setzen, filtrirt es auf einem gewogenen Filtrum, und süßt es mit ätherhaltigem Alkohol aus. — Zu der alkoholischen Auflösung des Chlorwismuths setzt man Wasser, verdampft bei gelinder Hitze den Al-

Alkohol, und fällt vermittelst des Schwefelwasserstoffgases das Chlorwismuth als Schwefelwismuth.

Diese Trennung gelingt um so besser, je stärker der angewandte Alkohol ist, wenn er einen kleinen Zusatz von Aether und etwas freie Chlorwasserstoffsäure enthält, wodurch das Chlorblei besser ungelöst bleibt. Doch auch bei diesen Vorsichtsmaafsregeln erhält man, nach ander, etwas weniger Chlorblei, oft an 5 Procent, als man erhalten sollte, obgleich dieses für sich vollständig löslich in Alkohol ist.

Bleioxyd und Wismuthoxyd als salpetersaure Salze vermittelst Alkohol zu trennen, geht nicht an, weil das salpetersaure Bleioxyd selbst im stärksten Alkohol nicht vollständig unauflöslich ist.

Ist Blei vom Wismuth im metallischen Zustande zu trennen, so ist die beste Methode der Trennung die, über die erhitzte Legirung Chlorgas zu leiten, wodurch Chlorwismuth abdestillirt werden kann, während Chlorblei zurückbleibt. Wendet man dabei eine zu starke Hitze an, so kann etwas Chlorblei verflüchtigt werden; ist indessen die angewandte Hitze zu schwach, so wird oft nicht alles Chlorwismuth verflüchtigt. Das Chlorwismuth wird in Wasser geleitet, welches so viel Chlorwasserstoffsäure enthält, daß alles Chlorwismuth aufgelöst bleibt; aus dieser Auflösung fällt man durch Schwefelwasserstoffgas Schwefelwismuth.

Trennung des Wismuthoxyds vom Cadmiumoxyd. — Eine genaue Methode, Cadmiumoxyd vom Wismuthoxyd zu trennen, ist noch nicht bekannt. — Man könnte sich des Ammoniaks zur Scheidung beider bedienen, welches das Cadmiumoxyd leicht auflöst, das Wismuthoxyd hingegen nicht.

Trennung des Wismuthoxyds von den Oxyden des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, den Erden und den Alkalien. — Wismuthoxyd wird durch Schwefelwasserstoff-

wird mit einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammonium gewaschen. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man das feuerbeständige Alkali.

XXIII. Kupfer.

Bestimmung des Kupfers und des Kupferoxyds. — Das Kupferoxyd läßt sich aus seinen Auflösungen am besten durch reine Kalialösung fällen. Die kupferoxydhaltige Flüssigkeit wird in einer Porcellanschale, oder besser in einer Platinschale vorsichtig zum Kochen gebracht, und dann mit einer Auflösung von Kalium versetzt; hierdurch wird das Kupferoxyd mit braunschwarzer Farbe als ein schwerer Niederschlag gefällt.

Geschieht das Füllen des Kupferoxyds in der Kälte, so fällt Kupferoxydhydrat als ein voluminöser blauer Niederschlag, der aber durch's Kochen schwer und braunschwarz wird und sich in Kupferoxyd verwandelt. Es ist immer nothwendig, das Kupferoxydhydrat durch Erwärmen in Kupferoxyd zu verwandeln, weil ersteres nicht

en, giebt nicht ein genaues Resultat, weil das reguläre Kupfer sich während des Trocknens oxydulirt, und auch gewöhnlich mit Kohle gemengt ist, welche, indem das Eisen aufgelöst wird, sich ausscheidet. Man bedient sich daher derselben nur in gewissen Fällen.

Das Kupfer im metallischen Zustande wird in seinen Verbindungen in Salpetersäure, oder auch in Königswasser aufgelöst. In der Auflösung ist immer Kupferoxyd enthalten, das auf die beschriebene Weise gefällt wird, und aus dessen Gewicht man die Menge des metallischen Kupfers berechnet.

Bestimmung des Kupferoxyduls. — Ist in einer Substanz Kupferoxydul enthalten, so wird dasselbe durch Auflösung in Salpetersäure in Kupferoxyd verwandelt, das durch Kalilösung gefällt wird, und aus dessen Gewicht man die Menge des in der Substanz enthaltenen Kupferoxyduls berechnet.

Ist in einer Auflösung Kupferchlorür enthalten, so verwandelt sich dies beim Zutritt der Luft und bei einem Ueberschusse von Chlorywasserstoffsäure nach einer

das Kupferoxyd.

Die von diesem Niederschlage abfiltrirt enthält noch eine sehr kleine Quantität von rem Bleioxyd, die zuerst vom Wasser aufgelöst das Uebermaafs des Kali's aufgelöst erhalten. Man setzt so viel einer Säure zu dieser Au die Flüssigkeit dadurch gesättigt wird, und f was oxalsaures Ammoniak hinzu, wodurch m Menge Bleioxyd als oxalsaures Salz nieder wird geglüht und so in Bleioxyd verwandel

Auf ähnliche Weise behandelt man jed welche beide Oxyde aufgelöst enthält; es ist dafs sie keine ammoniakalische Salze enthä Verdampfen des schwefelsauren Ammoniaks rigkeiten verbunden ist.

Nach dieser Methode erhält man ein g sultat, als wenn man Bleioxyd und Kupfer kohlensaures Ammoniak trennt. Das gefällte Bleioxyd enthält, wenn auch ein grofser Ueb kohlensaurem Ammoniak angewandt worden etwas Kupferoxyd, wodurch es grünlich g Uebergiefst man auf dem Filtrum das köhle oxyd mit einer Auflösung von kohlensaurem

den, zu welchem etwas Schwefelwasserstoffwasser hinzugesetzt worden ist. Süßt man das gefällte Schwefelkupfer mit reinem Wasser zu langsam aus, so läuft zu immer das Aussüßungswasser klar durch's Filtrum, was aber dasselbe mit der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit vereinigt wird, so wird dieselbe oft stark gebräunt. Die Ursache dieser Erscheinung ist die, daß das frisch gefällte Schwefelkupfer sich beim Zutritt der Luft etwas oxydirt, und das Oxydirte vom Wasser aufgelöst wird. Vermischt sich nun diese Auflösung mit der Flüssigkeit, die vom Schwefelkupfer abfiltrirt worden ist, so wird, weil sie noch freies Schwefelwasserstoffgas enthält, wiederum etwas Schwefelkupfer gefällt und die Flüssigkeit gebräunt. Man hat dies nicht zu befürchten, wenn das Aussüßungswasser etwas Schwefelwasserstoffgas aufgelöst enthält, oder auch, wenn das Aussüßen rasch geschieht und nicht unterbrochen wird.

Wenn aus einer sauren Flüssigkeit Kupferoxyd oder Schwefelkupfer durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird, so ist die Fällung vollendet, wenn das Schwefelkupfer

sen die Digestion des Schwefelkupfers nur
Hitze, und nur so lange, bis der abgesch
fel von gelber Farbe ist, so läßt sich ne
das Kupferoxyd durch Kali fällen.

Wenn indessen unvorsichtiger Weise
mit dem Schwefelkupfer zu lange mit der
gestion gestanden hat, und man befürchtet
das Kali aus der Auflösung nicht den ganz
Kupferoxyds fällen kann, so muß entweder
einmal durch Schwefelwasserstoffgas als S
gefällt werden, oder, was besser ist, man
Auflösung Schwefelsäure, und dampft diesel
der Hitze bis fast zur Trockniss, oder so
keine salpetersauren Dämpfe mehr entwie
Durch die Schwefelsäure wird hierbei die
ganische Substanz verkohlt, und zuletzt die
der ausgeschiedenen Kohle während der Er
der concentrirten Schwefelsäure oxydirt. M
auf das schwefelsaure Kupferoxyd mit der
schlüssigen Schwefelsäure in Wasser auf,
der Auflösung das Kupferoxyd durch Kalil

Man kann auch Kupferoxyd aus neutra
moniakalischen Auflösungen vollständig dur

centrirter rauchender Salpetersäure ganz au
handelt, wie es S. 143. vom Schwefelblei a
ist; man dampft Alles zur Trocknifs ab,
schwach geglühten schwefelsauren Bleioxy
das schwefelsaure Kupferoxyd durch Was

XXIV. Silber.

Bestimmung des Silbers und
oxyds. — Das Silberoxyd kann mit gi
keit und leichter, als viele der übrigen C
dern Substanzen getrennt und quantitativ
den. Aus einer Auflösung wird das Sil
Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber, we
lich ist, niedergeschlagen. Hierbei hat ma
Vorsichtsmaafsregel zu beobachten, als di
der Fällung des Chlorsilbers durch etwa
sauer zu machen. Aus einer neutralen
sich das gebildete Chlorsilber nicht so g
moniakalisch darf sie nicht sein, da be
schusse des Ammoniaks gar kein Chlor
geschlagen wird. Hat man eine stark conc
oxydauflösung, so mufs man sie nicht r

rechnen, weil es sich während des Trocknens an der Luft etwas oxydirt. Es ist daher nothwendig, das Schwefelkupfer in Kupferoxyd zu verwandeln, und dieses zu bestimmen. Dies geschieht am besten auf folgende Weise: Man trocknet das Schwefelkupfer so lange, bis es leicht vom Filtrum abgenommen und in ein Becherglas geschüttet werden kann. Das Filtrum mit dem wenigen ihm abhängenden Schwefelkupfer wird vorsichtig auf dem Deckel eines Platintiegels zu Asche verbrannt, und diese ebenfalls zu dem Schwefelkupfer in das Becherglas gebracht. Man übergießt es darauf mit Salpetersäure oder besser mit Königswasser, und läßt es damit so lange digeriren, bis der ausgeschiedene Schwefel von gelber Farbe ist, was in nicht sehr langer Zeit geschieht. Durch Königswasser wird dies weit leichter bewirkt, als durch Salpetersäure allein. Die Auflösung filtrirt man vom ausgeschiedenen Schwefel, süßt diesen aus, und fällt aus der warmen Auflösung durch Kalilösung das Kupferoxyd.

Man kann auch das Schwefelkupfer auf die Weise in Kupferoxyd verwandeln, wenn man es, nachdem es auf dem Filtrum ziemlich trocken geworden ist, in einem Platintiegel beim Zutritt der Luft so lange glüht, bis keine Schwefelflamme sich mehr im Platintiegel zeigt, den geglühten Rückstand in einer Säure auflöst, und aus dieser Auflösung das Kupferoxyd mittelst einer Auflösung von reinem Kali fällt. Das Filtrum des Schwefelkupfers kann dabei auf die gewöhnliche Art im Platintiegel verbrannt werden. Da beim Rösten des Schwefelkupfers sich immer mehr oder weniger Kupferoxydul bildet, so ist es gut, zur Auflösung des geglühten Rückstandes Salpetersäure, und diese heiß anzuwenden. Es scheidet sich oft dadurch noch etwas nicht oxydirter Schwefel aus, welcher abfiltrirt werden muß. Diese Methode ist indessen nicht so zweckmäfsig, wie die so eben beschriebene.

Wenn man das Schwefelkupfer mit dem Filtrum unmittelbar nach dem Auswaschen noch feucht mit Salpe-

tersäure oder Königswasser digerirt, und besonders wenn die Digestion längere Zeit bei etwas starker Hitze geschieht, so erzeugt sich durch Einwirkung der Säure auf das Papier des Filtrums eine organische Substanz, durch deren Gegenwart die Fällung des Kupferoxyds durch Kaliauflösung nicht vollständig geschieht. Geschieht indessen die Digestion des Schwefelkupfers nur bei geringer Hitze, und nur so lange, bis der abgeschiedene Schwefel von gelber Farbe ist, so läßt sich noch vollständig das Kupferoxyd durch Kali fällen.

Wenn indessen unvorsichtiger Weise das Filtrum mit dem Schwefelkupfer zu lange mit der Säure in Digestion gestanden hat, und man befürchten muß, daß das Kali aus der Auflösung nicht den ganzen Gehalt des Kupferoxyds fällen kann, so muß entweder dasselbe noch einmal durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelkupfer gefällt werden, oder, was besser ist, man setzt zu der Auflösung Schwefelsäure, und dampft dieselbe bei gelinder Hitze bis fast zur Trocknifs, oder so lange ab, bis keine salpetersauren Dämpfe mehr entwickelt werden. Durch die Schwefelsäure wird hierbei die aufgelöste organische Substanz verkohlt, und zuletzt die größte Menge der ausgeschiedenen Kohle während der Erwärmung mit der concentrirten Schwefelsäure oxydirt. Man löst darauf das schwefelsaure Kupferoxyd mit der noch überschüssigen Schwefelsäure in Wasser auf, und fällt aus der Auflösung das Kupferoxyd durch Kalilösung.

Man kann auch Kupferoxyd aus neutralen oder ammoniakalischen Auflösungen vollständig durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak niederschlagen. Das gefällte Schwefelkupfer ist vollkommen unauflöslich in jedem Ueberschusse von Ammoniak und von Schwefelwasserstoff-Ammoniak; es oxydirt sich aber an der Luft noch leichter, als das aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällte Schwefelkupfer, und muß daher mit Wasser ausgüßt werden, zu welchem etwas Schwefel-

durch Erhitzen concentrirt. 11
durch zerstört, während Chlor
frei wird und sich verflüchtigt.
nem neuen Zusatz von Chlorwa
ten Auflösung sich ein Chlorger
setzen der Säure wiederholt wo
eine Auflösung von Zinnchlorür
fährt dann so, wie es eben bes

Wenn eine zu untersuchen
bindung Salpetersäure enthält, i
concentrirte Chlorwasserstoffsäur
sich aber eine bedeutende Men
einer Auflösung, in welcher Qu
stimmt werden soll, so erhält ma
sicht, die richtige Menge des Q
Es ist in diesem Falle besser, a
telst Schwefelwasserstoffgas das
felquecksilber zu fällen, und a
die des Quecksilbers zu bestimm
ten gezeigt werden wird.

Will man phosphorichte Sä
durch's Zerfließen des Phosphors
des Quecksilbers anwenden, so v
so, wie beim Gebrauche des Zi

...man sich überzeugen
trennten Flüssigkeit sich kein
vollständig von der gänzlichen
überzeugt zu sein, kann man ein
etwas Schwefelwasserstoffwasser
Gehalt an Quecksilber prüfen.
sehr gelinder Wärme getrocknet
mehr abnimmt.

Durch Reduction auf nass
die Menge des Quecksilbers in
Substanz am besten und genauesten
erfüllen nur sehr unvollkommen
kann z. B. aus Auflösungen durch
vollständig gefällt werden.

Man bestimmt oft die Menge
einer Substanz, indem man es verdampfen
theilen abdestillirt. Diese Methode erfordert
viele Vorsicht, und giebt selbst bei größter
sorgsamkeit nicht so genaue Resultate, als
unserem Wege. Das Verfahren ist, wenn eine
quecksilberhaltige Substanz wird
gewogen, und dann, wenn das Quecksilber
oder als Sauerstoffsalz, oder als Sulfid
ist, mit kohlensaurem Alkali oder

sind folgende: Ist die quecksilberhaltige Substanz unlöslich, so übergießt man sie in einem Kolben mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, und setzt dann eine concentrirte Auflösung von Zinnchlorür hinzu, die man vorher mit so viel Chlorwasserstoffsäure versetzt hat, daß sie dadurch vollkommen klar geworden ist; ist dies nicht der Fall, so muß sie filtrirt worden sein. Hierauf wird das Ganze gekocht, doch darf das Kochen nur sehr wenige Minuten fortgesetzt werden, weil beim längeren Kochen sich Quecksilberdämpfe mit den Wasserdämpfen verflüchtigen könnten. Man verkorkt nun den Kolben und läßt Alles erkalten. Das Quecksilber ist jetzt vollständig reducirt; im Anfange setzt es sich als ein schwarzer Niederschlag ab, der aus fein zertheilten Quecksilberkugeln besteht; bei längerem Kochen vereinigen diese sich zu großen Kugeln.

Nach dem vollständigen Erkalten gießt man die klare Flüssigkeit von den Quecksilberkugeln ab; darauf wäscht man diese, ohne zu filtriren, so lange mit Wasser, das mit etwas Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist, bis sie von allen fremden aufgelösten Substanzen befreit sind. Nun schüttet man das mit Wasser benetzte Quecksilber in einen tarirten Platin- oder Porcellantiegel, und nimmt den größten Theil des über dem Quecksilber stehenden Wassers durch Einsaugen in Löschpapier fort. Wenn dies geschehen ist, wird das Quecksilber völlig getrocknet und gewogen; das Trocknen darf nur an der Luft bewirkt werden, und nicht an einem erwärmten Orte, wenn die Hitze desselben auch nur gering ist.

Will sich der schwarze Niederschlag der Quecksilberkugeln nicht zu größeren Kugeln vereinigen, so gießt man die Flüssigkeit von ihm ab, und kocht ihn wenige Minuten mit Chlorwasserstoffsäure, wodurch sogleich größere Kugeln gebildet werden. Sehr oft ereignet es sich, daß Schichten von Quecksilberkugeln auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmen; man muß diese dann

aufgelöst, doch wenn man das Ganze zu lange hat stehen lassen, so ist dies schwer möglich.

Die Bestimmung des Quecksilbers auf diese Weise wird unsicher, wenn in der Flüssigkeit Salpetersäure enthalten ist. Es ist dann nöthig, daß man die Auflösung nach und nach mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und durch Erhitzen concentrirt. Die Salpetersäure wird dadurch zerstört, während Chlor der Chlorwasserstoffsäure frei wird und sich verflüchtigt. So lange daher bei einem neuen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zur erwärmten Auflösung sich ein Chlorgeruch zeigt, muß das Hinzusetzen der Säure wiederholt werden. Hierauf gießt man eine Auflösung von Zinnchlorür zur Flüssigkeit, und verfährt dann so, wie es eben beschrieben worden ist.

Wenn eine zu untersuchende feste Quecksilberverbindung Salpetersäure enthält, ist es leicht, diese durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure zu zerstören; befindet sich aber eine bedeutende Menge von Salpetersäure in einer Auflösung, in welcher Quecksilber quantitativ bestimmt werden soll, so erhält man, selbst bei großer Vorsicht, die richtige Menge des Quecksilbers sehr schwer. Es ist in diesem Falle besser, aus der Auflösung vermittelst Schwefelwasserstoffgas das Quecksilber als Schwefelquecksilber zu fällen, und aus der Menge desselben die des Quecksilbers zu bestimmen, wie dies weiter unten gezeigt werden wird.

Will man phosphorichte Säure, oder die Säure, die durch's Zerfließen des Phosphors entsteht, zur Reduction des Quecksilbers anwenden, so verfährt man beinahe eben so, wie beim Gebrauche des Zinnchlorürs. Man erhält hiermit leichter große Quecksilberkugeln; auch kann man bei einer salpetersäurehaltigen Flüssigkeit die phosphorichte Säure gleich anwenden, wenn nur ein hinlängliches Uebermaas derselben hinzugesetzt wird, denn von der phosphorichten Säure wird die Salpetersäure besser in der Hitze zerstört, als von der Chlorwasserstoffsäure.

Es ist bemerkenswerth, daß man oft auf diese Weise dem Gewichte nach ein wenig Quecksilber mehr erhält, als man erhalten sollte.

Ist das Quecksilber in einer metallischen Verbindung mit nicht flüchtigen Metallen vereinigt, so kann man die Menge desselben oft genau dadurch finden, daß man diese Legirung glüht, wodurch das Quecksilber verflüchtigt wird, während die feuerbeständigen Metalle zurückbleiben, deren Menge man dann bestimmt, und die des Quecksilbers durch den Verlust findet. Werden die zurückbleibenden Metalle beim Zutritt der Luft nicht oxydirt, so kann das Glühen in einem kleinen Porcellantiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geschehen; werden sie indessen bei erhöhter Temperatur, beim Zutritt der Luft, verändert, so muß das Glühen in einer kleinen Retorte geschehen, deren Hals nach Verflüchtigung des Quecksilbers zugeschmolzen wird, während die Retorte noch glüht.

Bestimmung des Quecksilberoxyduls. — Ist dasselbe in einer Auflösung enthalten, so kann es durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure gefällt und als Quecksilberchlorür bestimmt werden. Es ist hierbei nothwendig, daß die Auflösung sehr verdünnt und möglichst wenig freie Salpetersäure enthalten muß, weil durch diese eine geringe Menge von Quecksilberchlorür in Chlorid verwandelt werden könnte, das aufgelöst bleibt.

Trennung der Quecksilberoxyde vom Silberoxyd. — Vom Silberoxyd trennt man das Quecksilberoxyd vollständig durch Chlorwasserstoffsäure, wodurch bloß das Silberoxyd gefällt wird. Aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Quecksilber nach einer der Methoden, die im Vorhergehenden angegeben sind.

Hat man eine Verbindung von Quecksilberoxydul und Silberoxyd zu untersuchen, so muß das Oxydul in Oxyd verwandelt werden. Dies geschieht in den mei-

sten

in Fällen dadurch, daß man die trockene Substanz in die Auflösung derselben mit Salpetersäure heiß digerirt.

In metallischen, oder auch in manchen oxydirten Verbindungen kann durch Erhitzen das Quecksilber verflüchtigt werden, wobei das Silber rein zurückbleibt.

Trennung der Quecksilberoxyde vom Kupferoxyd. — Vom Kupferoxyd werden die Quecksilberoxyde am besten, nach v. Bonsdorff, auf folgende Weise getrennt: Man setzt zu der Auflösung der Oxyde so viel Quecksilberoxydul vorhanden, so wird dasselbe durch Salpetersäure in Oxyd verwandelt) Chlorwasserstoffsäure, beginnt die Auflösung mit Kali, und fällt das Quecksilber als Chlorür auf die Weise, wie es oben, S. 173., angegeben ist. Aus der vom Quecksilberchlorür getrennten Flüssigkeit fällt man das Kupferoxyd durch Kalilösung.

Sind die Oxyde im trocknen Zustande vorhanden, und nicht noch mit andern Substanzen verbunden, so kann die Menge des Kupferoxyds in der Mischung sehr leicht gefunden werden, wenn man eine gewogene Quantität derselben in einem Platintiegel glüht, wobei das Kupferoxyd zurückbleibt, das Quecksilberoxyd sich als Quecksilber und Sauerstoff verflüchtigt, und seiner Menge nach aus dem Verluste bestimmt werden kann.

Trennung des Quecksilberoxyds vom Bleioxyd. — Hat man eine trockene Verbindung von Quecksilberoxyd und irgend einem Oxyde des Bleies zu untersuchen, so kann dies auf folgende Weise geschehen: Man vergießt die Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure und wärmt sie damit, wodurch Chlorblei und Quecksilberchlorid gebildet werden. Es entwickelt sich hierbei freies Chlor, wenn ein Superoxyd des Bleies und nicht gewöhnliches Bleioxyd in der Verbindung enthalten war. Man setzt darauf starken Alkohol hinzu, der das Quecksilberchlorid auflöst, das Chlorblei hingegen ungelöst zurückbleibt. Dieses wird auf einem gewogenen Filtrum filtrirt,

Schwefelmetalle zurückbleiben
diesen Fällen das Quecksilber
felquecksilber nicht unmittelb
dies geschehen, so muß das
Retorte geschehen, doch auch
stimmung des Quecksilbers sei

Besser verfährt man in d
Schwefelmetalle durch Chlorga
Chlorschwefel verwandelt, un
vom nicht flüchtigen Chlormeta

Um diesen Versuch anzust
tenen Schwefelmetalle auf eine
tritt und schnell ausgesüßt, dar
Wärme getrocknet und gewo
die Schwefelmetalle zuerst nich
mit dem Filtrum über Schwefe
leeren Raume, zu trocknen; ha
vollkommen getrocknet, so erw
um sie wägen zu können. Hier
Oxydirung einer geringen Meng
nicht zu vermeiden ist, wenn
talle beim Zutritt der Luft get

Von den getrockneten Sch

Vorsicht beobachten, die Flüssigkeit Salpetersäure enthält, mit sehr vorsichtig umzugehen, weil sonst eine geringe Menge in Quecksilberchlorid umgewandelt wird. Man muß ferner das Quecksilberchlorid erhalten, sondern erst nach dem Umrühren, weil dann schon Chlorwasserstoffsilberchlorür in Quecksilberchlorid übergeht, dem sich dabei regulinisches Quecksilber beifügt. Ist die Substanz, welche Quecksilberoxyd enthält, unlöslich, so löst man sie in der Kälte mit Salpetersäure, wodurch in dem Quecksilberoxydul als Quecksilberchlorid, während das Oxyd als Quecksilberoxyd aus welcher Auflösung man das Quecksilber erhält, hingegen die im Wasser gelöste Salpetersäure, so ist es gut, dieselbe Salpetersäure aufzulösen, und das Quecksilberoxyd in Salpetersäure zu setzen. Wenn auch im verdünnten Zustande, so ist es Salpetersäurehaltigen Substanz setzen.

in der Flüssigkeit aufgelöst wird, während ein Theil des Schwefels in Schwefelsäure verwandelt wird, ein anderer Theil desselben aber ungelöst bleibt, und sich erst allmählich gänzlich auflösen würde, wenn man noch längere Zeit das Chlorgas durch die Flüssigkeit strömen liesse. Man hört indessen mit der Chlorentwicklung auf, wenn der ungelöste Schwefel eine gelbe Farbe erhalten hat; man nimmt das Gasleitungsrohr aus der Flasche, spült es sorgfältig mit Wasser ab, und setzt das Gefäß einer sehr milden Digestionswärme aus, wodurch das freie Chlor verschwindet. Nach dem Erkalten filtrirt man die Flüssigkeit vom Schwefel ab, stüßt diesen aus, und bestimmt aus der filtrirten Auflösung das Quecksilber entweder durch Reduction mittelst phosphorichter Säure oder Zinnchlorür, oder besser noch durch ameisensaures Alkali.

Man kann diese Methode auch anwenden, wenn in einer quecksilberhaltigen Flüssigkeit sehr viel Salpetersäure enthalten ist, wodurch, wie schon oben angeführt worden, die unmittelbare Bestimmung durch Zinnchlorür ungenau wird.

Auch aus neutralen oder alkalischen Flüssigkeiten kann man das Quecksilber vollständig, aber nur in der Kälte, durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällen, ohne als durch ein Uebermaass des Fällungsmittels in der Kälte Schwefelquecksilber aufgelöst wird. Es ist indessen gut, aus auf diese Weise erhaltene Schwefelquecksilber durch Chlor in Quecksilberchlorid, und dies durch ameisensaures Alkali in Quecksilberchlorür zu verwandeln, um die Menge des Quecksilbers zu bestimmen; aus dem Gewicht des Schwefelquecksilbers den Gehalt an Quecksilber zu berechnen, giebt in diesem Falle ein weniger genaues Resultat.

Das Quecksilber kann von allen nicht flüchtigen Oxiden leicht geschieden werden, wenn, wie schon oben angeführt worden, die Mischung derselben erhitzt wird, wo-

durch das Quecksilberoxyd als Quecksilber und Sauerstoffgas entweicht. — Sind die Oxyde als Salze im aufgelösten Zustande in Flüssigkeiten enthalten, so könnte man sie durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetalle fällen, und diese im getrockneten Zustande ebenfalls in einem kleinen Porcellantiegel erhitzen, wodurch Schwefelquecksilber entweichen, und die andern Schwefelmetalle zurückbleiben würden. Man würde in diesen Fällen das Quecksilber des Oxyds und das Schwefelquecksilber nicht unmittelbar erhalten können. Soll dies geschehen, so muß das Erhitzen in einer kleinen Retorte geschehen, doch auch dann ist die genaue Bestimmung des Quecksilbers sehr schwer.

Besser verfährt man in diesem Falle, wenn man die Schwefelmetalle durch Chlorgas in Chlormetalle und in Chlorschwefel verwandelt, und das Quecksilberchlorid vom nicht flüchtigen Chlormetall abtreibt.

Um diesen Versuch anzustellen, werden die erhaltenen Schwefelmetalle auf einem gewogenen Filtrum filtrirt und schnell ausgestüßt, darauf vorsichtig bei gelinder Wärme getrocknet und gewogen. Noch besser ist es, die Schwefelmetalle zuerst nicht zu erwärmen, sondern mit dem Filtrum über Schwefelsäure, am besten im luftleeren Raume, zu trocknen; hat man sie auf diese Weise vollkommen getrocknet, so erwärmt man sie sehr gelinde, um sie wägen zu können. Hierdurch verhindert man die Oxydirung einer geringen Menge der Schwefelmetalle, die nicht zu vermeiden ist, wenn die feuchten Schwefelmetalle beim Zutritt der Luft getrocknet werden.

Von den getrockneten Schwefelmetallen bringt man eine hinreichende Menge in eine kleine Glaskugel, an welche zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet sind, die mit der Fahne einer Feder sorgfältig gereinigt werden. Die Glaskugel ist leer gewogen worden; man wägt sie mit den Schwefelmetallen noch einmal, und erfährt dadurch die Menge, welche zum Versuche angewandt wird.

Quecksilberoxydula. Aus der vom Quecksilberchlorür abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das in derselben vorhandene Quecksilberoxyd nach einer der Methoden, die im Vorhergehenden angegeben sind, und berechnet aus dem erhaltenen Quecksilber die Menge des in der Auflösung enthaltenen Quecksilberoxyds.

Beim Fällen des Quecksilberchlorürs muß man die Vorsicht beobachten, die Flüssigkeit, vorzüglich wenn sie Salpetersäure enthält, mit sehr vielem Wasser zu verdünnen, weil sonst eine geringe Menge von Quecksilberchlorür in Quecksilberchlorid umgewandelt werden könnte. Man muß ferner das erhaltene Quecksilberchlorür nicht sogleich, sondern erst nach einer Weile filtriren; vorzüglich aber muß man die Anwendung der Wärme vermeiden, weil dann schon Chlorwasserstoffsäure allein Quecksilberchlorür in Quecksilberchlorid umwandeln kann, indem sich dabei regulinisches Quecksilber abscheidet.

Ist die Substanz, welche Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd enthält, unlöslich im Wasser, so behandelt man sie in der Kälte mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure, wodurch in den meisten Fällen das Quecksilberoxydul als Quecksilberchlorür ungelöst zurückbleibt, während das Oxyd als Quecksilberchlorid aufgelöst wird, aus welcher Auflösung man das Quecksilber reducirt. Enthält hingegen die im Wasser unlösliche Substanz Salpetersäure, so ist es gut, dieselbe erst in sehr verdünnter Salpetersäure aufzulösen, und dann zu der Auflösung Chlorwasserstoffsäure zu setzen. Würde man diese Säure, wenn auch im verdünnten Zustande, zu der unlöslichen salpetersäurehaltigen Substanz setzen, so könnte dadurch etwas Quecksilberoxydul als Quecksilberchlorid aufgelöst werden.

mit den andern Metallen aufgelöst wird, und in manchen Fällen wieder verhindert, daß diese vollständig dadurch aufgelöst werden.

Um das Rhodium leicht aufzulösen, bedient man sich, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. XIII. S. 452.), des zweifach schwefelsauren Kali's, mit welchem man es zusammenschmilzt. Das Rhodium wird darin beim Glühen unter Entwicklung von schweflichter Säure gelöst, aber die Lösung geschieht langsam, und erfordert, daß der Platintiegel, während des Schmelzens, mit einem gut schließenden Deckel bedeckt werde, damit der Uberschuß von Säure nicht leicht fortrauche. Sobald bei Abnahme des Deckels die Salzmasse an der Oberfläche gesteht und krystallisirt, wird der Tiegel vom Feuer genommen und abgekühlt; dann zieht man das Salz mit kochendem Wasser aus, und behandelt das Ungelöste mit einer neuen Menge von zweifach schwefelsaurem Kali. Das geschmolzene Salz ist, wenn es wenig Rhodium enthält, roth und durchsichtig; wenn es aber damit fast gesättigt ist, sieht es dunkel und schwarz aus. Nach dem Erkalten ist es dunkel oder hellgelb gefärbt, je nachdem der Metallgehalt desselben mehr oder weniger bedeutend ist. Von kaltem Wasser wird es langsam, hingegen von heissem leicht aufgelöst; die Lösung ist gelb.

So lange noch das Salz Farbe annimmt, muß die Umschmelzung wiederholt werden. Um nicht bei Analysen zu große Mengen von zweifach schwefelsaurem Kali gebrauchen zu müssen, kann man, wenn dasselbe den größten Theil seiner freien Säure verloren zu haben scheint, abgewogene Mengen von destillirter Schwefelsäure hinzusetzen, das Ganze dann vorsichtig so lange erhitzen, bis das Wasser der Säure verjagt ist, und dann die Schmelzung fortsetzen. Das Ungelöste muß so oft umgeschmolzen werden, bis man sich durch die Farblosigkeit des Flusses überzeugt hat, daß das Salz kein Rhodium mehr aufnimmt. — Hierdurch kann man das

den sind, Niederschläge, die einige Aehnlichkeit mit den Niederschläge des Cyanpalladiums haben, und die man für dasselbe halten kann.

Trennung des Palladiums vom Eisen und andern Metallen. — Das Palladium lässt sich aus seinen sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas fällen, wodurch man es vom Eisen und andern Metallen, welche aus sauren Auflösungen nicht durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden, leicht trennen kann. Das gebildete Schwefelpalladium wird durch Rösten in basisch schwefelsaures Palladiumoxyd ungeändert, und dann in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst; man neutralisirt diese Lösung mit kohlensaurem Natron, und fällt aus ihr durch Quecksilbercyanid das Palladium als Cyanpalladium, das gegläht wird.

Trennung des Palladiums vom Kupfer. — Theils durch Schwefelwasserstoffgas, vorzüglich aber durch Quecksilbercyanid, kann man das Palladium aus Auflösungen von fast allen Metallen, die mit demselben verbunden sein können, trennen, ausgenommen vom Kupfer. Mit diesem kommt es zusammen im rohen Platin vor, und kann davon, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. XIII. S. 561.), auf folgende Weise getrennt werden: Man fällt beide Metalle durch Schwefelwasserstoffgas aus der sauren Auflösung als Schwefelmetalle, und röstet diese noch feucht mit dem Filtrum, so lange sich noch schweflichte Säure entwickelt. Hierdurch verwandeln sie sich in basisch schwefelsaure Oxyde, die man in Chlorwasserstoffsäure auflöst. Die Lösung wird mit Chlorkalium und Salpetersäure versetzt, und darauf bis zur Trockniß verdunstet; man erhält dadurch eine dunkle Salzmasse, welche Chlorkalium, Kaliumkupferchlorid und Kalumpalladiumchlorid enthält. Die beiden ersten dieser Salze werden durch Alkohol von 0,833 spec. Gewicht ausgezogen, und das Palladiumsalz, welches darin unlöslich ist, bleibt zurück; es wird auf ein gewogenes Filtrum

trum gebracht und mit Alkohol gewaschen. Darauf trocknet man es und wägt es; es enthält 28,84 Procent Palladium. Man kann die Salzmasse auch in siedend heißem Wasser auflösen, mit Quecksilbercyanid fällen, und auf diese Weise den Palladiumgehalt bestimmen; allein diese Methode ist umständlicher. Sie verdient indessen den Vorzug, wenn man zu viel Chlorkalium durch den Alkohol ausziehen hat.

Die weingeistige Lösung des Kupfersalzes enthält eine Spur von Palladium, welche indessen ganz vernachlässigt werden kann. Die Lösung wird zur Verjagung des Alkohols verdunstet, und die Salzmasse in Wasser aufgelöst; darauf fällt man durch Kaliauflösung das Kupferoxyd und bestimmt die Menge desselben.

Nach Döbereiner (Annal. der Pharmacie, B. XIV. S. 16.) kann man Kupfer vom Palladium auch auf die Weise trennen, daß man zu der gehörig verdünnten salpetersauren Auflösung beider Metalle die Auflösung von einem ameisensauren Alkali setzt, und das Ganze so lange erwärmt, bis keine Kohlensäure mehr gebildet und entwickelt wird. Das Palladiumoxydul wird reducirt und als ein graues Pulver, oder oft auch in spiegelglänzenden Blättchen abgeschieden, während das Kupferoxyd aufgelöst bleibt.

Trennung des Palladiums vom Silber. — Sind beide Metalle in einer salpetersauren Auflösung erhalten, so kann, vermittelt Chlorwasserstoffsäure, das Silberoxyd als Chlorsilber gefällt werden.

Trennung des Palladiums von den alkalischen Metallen. — Ist Palladium als Chlorür mit alkalischen Chlormetallen verbunden, und soll es von denselben quantitativ geschieden werden, so geschieht dies auf dieselbe Weise, wie Rhodiumchlorid von alkalischen Chlormetallen getrennt wird (S. 190.). Das reducirte Palladium kann indessen an der Luft, und braucht nicht in Wasserstoffgas geglüht zu werden.

XXVIII. Iridium.

Bestimmung des Iridiums. — Das Iridium kann man auf folgende Weise aus seinen Auflösungen fällen, und zugleich von fast allen andern Metalloxyden, von denen im Vorhergehenden geredet worden ist, trennen: Man concentrirt die Auflösung desselben, versetzt sie mit einer concentrirten Lösung von Chlorkalium oder Chlorwasserstoff-Ammoniak, und fügt dann sehr starken Alkohol hinzu, so daß die Flüssigkeit ungefähr auf einen Alkoholgehalt von 60 Procent ihres Volumens kommt. Es werden hierdurch in Alkohol unlösliche Doppelsalze von Iridiumchlorid mit Chlorkalium oder Chlorwasserstoff-Ammoniak gefällt und vollständig niedergeschlagen, wenn die Flüssigkeit einen kleinen Ueberschuß von Chlorkalium oder Chlorwasserstoff-Ammoniak enthält. Man wäscht den Niederschlag mit Weingeist aus. Will man in dem gebildeten Doppelsalze das Iridium bestimmen, und ist dies durch Chlorkalium gefällt worden, so behandelt man es mit Wasserstoffgas auf dieselbe Weise, wie es beim Kaliumrhodiumchlorid geschieht (S. 190.). Ist das Doppelsalz durch Chlorwasserstoff-Ammoniak gefällt, so bleibt dabei gleich metallisches Iridium zurück, dessen Menge man bestimmt; es entweichen Chlorwasserstoff-Ammoniak und Chlorwasserstoffgas.

Andere Methoden, das Iridium abzuscheiden, werden bei der Trennung desselben vom Osmium und Platin im Folgenden umständlich erwähnt werden.

Trennung des Iridiums von andern Metallen. — Das Iridium kann aus seinen Auflösungen, wenn diese sauer gemacht worden sind, vollkommen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden. Es bilden sich hierbei Schwefelungsstufen des Iridiums, die den Oxydationsgraden desselben in der Auflösung entsprechen. Sie sind dunkelbraun oder fast schwarz, und gleichen völlig de-

ration die ganze Menge des Osmiums in dem Destillate der Vorlage enthalten.

Man kann die Menge desselben auf verschiedene Weisen bestimmen. Ist die Menge des Osmiums in der Flüssigkeit nur sehr gering, so ist es, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. XIII. S. 555.), am besten, das Destillat mit Wasser zu verdünnen, und es mit Ammoniak oder einem andern Alkali so zu sättigen, daß die Säure noch etwas vorwaltet. Man gießt die Flüssigkeit in eine Flasche, welche zugepfropft werden kann und von der Flüssigkeit beinahe gefüllt wird; dann leitet man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas so lange hindurch, bis dieses im Uebermaasse vorhanden ist. Hierauf verstopft man die Flasche und läßt sie ruhig stehen, bis das Schwefelosmium sich gesetzt hat, wozu oft einige Tage erforderlich sind. Das Klare wird abgegossen oder mit einem Heber abgenommen, das Schwefelosmium auf ein gewogenes Filtrum gebracht, gewaschen, getrocknet und gewogen. Es enthält weniger Osmium, als es eigentlich enthalten sollte, weil es Feuchtigkeit enthält und sich beim Trocknen etwas oxydirt. Die Menge des Osmiums beträgt ungefähr 50 bis 52 Procent.

Ist aber die Menge des Osmiums in einer Flüssigkeit bedeutend, so fällt man es, nach Berzelius, am besten durch Quecksilber, nachdem man zur Auflösung so viel Chlorwasserstoffsäure gesetzt hat, daß sich das Quecksilber mit dem Chlor verbinden kann. Es fällt dann ein Niederschlag, der aus Quecksilberchlorür, aus einem pulverförmigen Amalgam von Osmium und Quecksilber, und aus eingemengtem Quecksilber, welches sehr wenig Osmium enthält, besteht. Man erhitzt dies in einer Glaskugel, an welcher zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet sind, und läßt Wasserstoffgas darüber streichen. Die Dämpfe des regulinischen Quecksilbers und des Quecksilberchlorürs folgen dem Wasserstoffgase, während das Osmium als ein poröses, schwarzes Pulver zurückbleibt,

Festigkeit besitzen. Diese können nicht in einem steinernen Mörser zerstoßen werden, weil sich hierin nicht stark genug stampfen läßt. Am besten geschieht dies in einem Mörser von Stahl, oder in einem Ringe auf einer Stahlplatte. Die Härte der Körner ist so groß, daß, wenn die Schläge stark genug sind, sie sich in den Stahl eindrücken und darin sitzen bleiben. Man zerstößt sie erst so viel wie möglich, und reibt sie dann so fein, daß sich das Pulver wie Graphit auf der Hand ausstreichen läßt. Wenn sie einmal zerstoßen sind, geht das Zerreiben zu einem feineren Pulver ziemlich leicht vor sich. Man darf am Zerreiben nichts sparen, weil das feine Pulver bald zerlegt, das gröbere dagegen nur schwach angegriffen wird.

Das so erhaltene Pulver kocht man mit Chlorwasserstoffsäure, welche das abgeriebene Eisen unter Brausen auflöst; man gießt die Eisenlösung von dem Pulver ab und wäscht dieses gut aus; darauf mengt man es mit eben so viel oder nicht ganz so viel salpetersaurem Kali, welches erst kurz zuvor geschmolzen und daher wasserfrei ist. Das Gemenge bringt man in eine kleine Porcellanretorte, die man mit einer tubulirten Vorlage versehen hat, aus welcher eine Ableitungsröhre in eine Flasche mit verdünntem Ammoniak geht. Man erhitzt die Retorte im Anfange sehr gelinde, und sieht darauf, daß die Gasentwicklung nicht so heftig vor sich gehe, weil sonst die Masse in der Retorte leicht übersteigt. Gegen das Ende verstärkt man die Hitze bis zur vollen Weisgluth. Wenn kein Gas mehr entwickelt wird, läßt man die Retorte erkalten.

Den Inhalt in der Retorte behandelt man mit kaltem Wasser, und thut die Auflösung in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel; hierin vermischt man sie mit vieler Chlorwasserstoffsäure und vieler Salpetersäure, so daß sie stark sauer wird. Sie riecht dann sehr stark nach Osmium. Das Klare davon wird in eine Retorte gethan und

Male hinter einander reduciren und oxydiren, um es völlig vom Osmium zu befreien, was dennoch sehr schwer und langsam geschieht. Erhitzt man das Iridium zu stark, bis zur Weißgluth, so vereinigen sich beide Metalle wiederum innig und schrumpfen zusammen; das Osmium verbrennt dann nicht mehr.

Dafs Gewicht des Iridiums wird nach der Reduction mit Wasserstoffgas bestimmt. Das Osmium scheidet man aus allen erhaltenen Auflösungen, die man zusammengießt, auf die Weise, wie es oben angeführt worden ist. Die kleine Menge dieses Metalles, dessen Oxyd durch's Glühen des Iridiums verflüchtigt worden ist, findet man aus dem Gewichtsunterschiede, wenn man das etwas osmiumhaltige Iridiumoxyd nach der ersten Reduction mit Wasserstoffgas wägt, und das Gewicht desselben nach dem letzten Glühen und letzten Reduciren mit Wasserstoffgas wieder bestimmt.

In den Rückständen, die bei der Auflösung der Platinerze in Königswasser zurückbleiben, findet man, außer den krystallinischen, glänzenden, silberweißen Schuppen von Osmium-Iridium, welche in einigen Platinerzen vom Ural enthalten sind, nach Berzelius, noch eine Menge von abgerundeten Körnern mit unebener Oberfläche, welche minder reich an Osmium sind, als das krystallinische Osmium-Iridium. Bei der Analyse dieser Körner findet man, außer dem Osmium und Iridium, noch mehrere Bestandtheile, welche zwar nur eingemengt und unwesentlich, doch aber auf eine solche Weise damit gemengt sind, dafs sie nicht mechanisch abgeschieden werden können. Diese Bestandtheile sind Titansäure, Kieselsäure, Chromsäure, Chromoxyd, Zirconerde und Eisenoxyd; es rührt ihre Gegenwart offenbar von Chromeisen, von Titaneisen und von Hyacinthen her, welche durch's Auge nicht von den Körnern des Osmium-Iridiums geschieden werden können, und sich auch durch Schläumen nicht davon trennen lassen.

Um diese Körner zu untersuchen, schlägt Berzelius eine andere, als die so eben beschriebene, Methode vor. Die mit salpetersaurem Kali geschmolzene Masse wird mit Wasser gemengt, so daß alles Salzartige sich darin auflöst. Die Mengung gießt man in eine tubulirte Retorte, worin sie sich klären muß. Das Aufgelöste wird abgossen. Man behandelt den Rückstand mit einer neuen Menge Wasser, und gießt dies, wenn es klar geworden ist, ebenfalls ab. Die abgossenen Flüssigkeiten enthalten Kalisalze von Salpetersäure, von Chromsäure, von Kieselsäure, vom zweiten Oxyde des Iridiums und von einer geringen Menge des höchsten Osmiumoxydes. Durch eine Destillation in einer Retorte mit Chlorwasserstoffsäure erhält man alles Osmium daraus vollständig. Wie aus der Auflösung die übrigen Stoffe quantitativ bestimmt werden, kann erst in der Folge, wenn von ihnen die Rede sein wird, angegeben werden.

Was in der tubulirten Retorte ungelöst zurückgeblieben ist, vermischt man mit Chlorwasserstoffsäure, so daß noch alles Auflösliche von der Säure ausgezogen wird. Diese destillirt man darauf im Wasserbade, und fährt damit so lange fort, als eine durch den Tubulus der Retorte herausgenommene Probe noch den geringsten Osmiumgeruch hat. Das Destillat ist eine Auflösung vom höchsten Oxyde des Osmiums in Wasser, das etwas Chlor enthält. Der Rückstand in der Retorte, mit einer geringen Menge Wasser behandelt, giebt eine mehr oder weniger dunkelgrüne Flüssigkeit, deren grüne Farbe vom Chromchlorür herrührt. Wenn man nun ferner das Ungelöste mit Spiritus wäscht, so kann man alles Chromchlorür ausziehen, und man behält auf dem Filtrum das Doppelsalz von Chlorkalium und Chloriridium. Die grüne Flüssigkeit, so wie die spirituöse, trüben sich beide, wenn sie nach Verdünnung mit Wasser erhitzt werden; es fällt ein weißes Pulver nieder, das wie Titansäure aussieht, aber zugleich auch Kieselsäure und Zirconerde enthält.

Leichter und genauer kann die Untersuchung des Osmium-Irids angestellt werden, wenn man das Osmium nicht unmittelbar, sondern aus dem Verlust bestimmt.

Man kann dann, nach Berzelius (*Vetenskaps-Acad. Handlingar*, 1833. S. 315.), auf folgende Weise verfahren. Das auf die oben erwähnte Art höchst fein zertheilte Osmium-Irid wird in einem Goldtiegel (in Ermangelung desselben kann ein Silbertiegel dienen) mit Kalihydrat geschmolzen. Dies wird erst nach und nach zum Metallpulver gesetzt; im Anfange wendet man so wenig an, daß das Pulver nur damit getränkt, aber nicht bedeckt wird, wodurch, wenn man den Zutritt der atmosphärischen Luft sehr begünstigt, die Oxydation sehr beschleunigt wird. Man kann auch etwas chloresaures Kali hinzusetzen, aber das Brausen, das durch die Entwicklung des Sauerstoffgases entsteht, macht dasselbe bei einer genauen Analyse nicht anwendbar, obgleich es bedeutend die Auflösung des Metallpulvers beschleunigt. — Die Hitze darf kaum bis zum anfangenden Glühen gehen, und man fährt, wenn ungefähr 1 Gramme des Metallpulvers angewendet wird, 1½ Stunden damit fort, während die Masse manchmal mit einem kleinen goldenen Stab umgerührt wird.

Dessen ungeachtet findet man gewöhnlich, daß nicht die ganze Menge des Metallpulvers oxydirt worden ist, wenn die geschmolzene Masse in Wasser aufgelöst wird. Man kocht daher das Ungelöste mit Chlorwasserstoffsäure aus, und schlämmt vorsichtig das blaue ungelöste Iridiumoxyd vom nicht angegriffenen Metallpulver ab. Man bestimmt das Gewicht desselben, und zieht es von der angewandten Menge ab. Die alkalische Flüssigkeit wird mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, wobei sich Osmiumsäure entwickelt; man setzt etwas Salpetersäure hinzu, und verdunstet das Ganze in einem offenen Gefäße bis zur Trockniß. Die Salzmasse wird wiederum in Wasser aufgelöst, mit kohlensaurem Natron so lange versetzt,

bis die Auflösung schwach alkalisch ist, wodurch im Anfang keine scheinbare Fällung entsteht, bis zur Trocknis abgedampft, und die trockene Masse bis zum Glühen erhitzt. Die Salzmasse wird mit Wasser behandelt. Riecht die Lösung beim Erwärmen etwas nach Osmiumsäure, so wird sie so lange digerirt, bis daß der Geruch verschwunden ist. Sie wird darauf filtrirt, und es bleibt auf dem Filtrum ein schön schwarzblaues Iridiumoxyd, das mit einer schwachen Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak gewaschen werden muß, da es mit reinem Wasser behandelt durch's Filtrum geht. Zuletzt wird der Salmiak mit etwas Spiritus weggenommen. Das Iridiumoxyd, mit Königswasser behandelt, muß in demselben unauflöslich sein; bei Gegenwart von Platin würde sich dies darin auflösen, in welchem Falle sie, mit Chlorkalium versetzt, abgedampft werden muß. In der Auflösung ist gewöhnlich Eisenoxyd, das durch Ammoniak gefällt wird und von einem Palladiumgehalt durch Quecksilbercyanid getrennt werden kann.

Das Iridiumoxyd wird mit Wasserstoffgas reducirt, gewogen und darauf einige Male mit zweifach schwefelsaurem Kali geschmolzen, um Rhodium und Palladium, die darin enthalten sein können, zu trennen. Man behandelt darauf das Iridiumoxyd wiederum mit Wasserstoffgas, und durch den Gewichtsverlust, der sich gegen die frühere Wägung des Iridiums ergibt, erfährt man die Menge der andern Metalle. — Das aufgelöste Rhodiumoxyd wird auf die Weise gefällt, wie es S. 187. gezeigt worden ist. Es wird nach dem Auswaschen, Glühen und Wägen mit Königswasser behandelt, das etwas Palladium auflösen könnte, welches mit Quecksilbercyanidauflösung gefällt werden kann.

Die Menge des Osmiums in der Verbindung wird nach dieser Methode durch den Verlust gefunden.

Um das so sehr schwer zersetzbare Iridium-Osmid in den Platinrückständen zu zerlegen, und um diese zu

dies durch Quecksilber, oder durch salpetersaure Quecksilberoxydauflösung; das gefällte Platin ist quecksilberhaltig; es wird ausgewaschen und getrocknet, darauf stark geglüht und gewogen. Am besten aber geschieht es an seinen Auflösungen durch ameisensaures Alkali, wie beim Palladium (S. 193.). — Die beste Methode, das Platin an seinen Auflösungen quantitativ zu bestimmen, ist folgende: Man concentrirt die saure Auflösung des Platins, versetzt sie darauf mit einer recht concentrirten Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak, und fügt so viel starken Alkohol hinzu, daß das gebildete Doppelsalz von Platinchlorid und Chlorwasserstoff-Ammoniak sich vollkommen niederschlägt. Dieses stüßt man mit Spiritus aus, zu welchem man etwas von einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak hinzugefügt hat. Aus dem Gewichte des Niederschlags kann nicht leicht die Quantität des Platins bestimmt werden, da es mit überschüssigem Chlorwasserstoff-Ammoniak gemengt sein kann. Man glüht es daher, wodurch metallisches Platin in einem porösen Zustande zurückbleibt, dessen Gewicht bestimmt wird.

Beim Glühen des Doppelsalzes muß man indessen bei quantitativen Analysen sehr vorsichtig sein, weil mit den entweichenden Dämpfen leicht etwas fein zertheiltes Platin mechanisch mit fortgerissen werden kann. Man vermeidet diesen Verlust am besten auf die Weise, daß man das Doppelsalz vor dem Glühen nicht, wie dies bei andern zu glühenden Niederschlägen geschieht, aus dem Filtrum in den Platintiegel schüttet, sondern in dasselbe eingewickelt im Tiegel mit aufgelegtem Deckel lange Zeit mäßig erhitzt, wodurch zuerst das Filtrum verkohlt, und bei etwas stärkerer Hitze Chlor und Chlorwasserstoff-Ammoniak entweicht, ohne die geringste Menge vom unzersetzten Doppelsalze oder vom reducirten Platin mechanisch mit sich fortzureißen. Darauf wird bei halb geöffnetem Deckel die Kohle des Filtrums auf die gewöhnliche Weise bei stärkerer Hitze verbrannt. Dies
ist

st zwar etwas schwerer als bei gewöhnlichen Glühungen von Niederschlägen, aber man vermeidet auf diese Art ganz einen Verlust von Platin.

Die Reduction des Salzes kann auch vermittelst Wasserstoffgas in einem Apparate geschehen, wie er zur Reduction des Rhodiumchlorids (S. 190.) angewandt wird. Es entweicht dann Chlorwasserstoff-Ammoniak und Chlorwasserstoffgas, und es bleibt das metallische Platin zurück.

Vollständiger noch, als durch Chlorwasserstoff-Ammoniak, kann das Platin durch Chlorkalium gefällt werden. Zu der concentrirten Platinauflösung in Königswasser setzt man so viel starken Alkohol, daß der Alkoholgehalt der Flüssigkeit ungefähr 60 Procent vom Volum beträgt. Man fügt darauf eine concentrirte wässrige Auflösung von Chlorkalium hinzu. Der Niederschlag wird mit Spiritus ausgestüßt, der ungefähr 60 Procent dem Volumen nach Alkoholgehalt enthält, und zu welchem man etwas von einer concentrirten wässrigen Auflösung von Chlorkalium hinzugefügt hat. Es läßt sich dieser Niederschlag, wenn er nur gering ist, auf dieselbe Weise, wie der durch Chlorwasserstoff-Ammoniak erzeugte, glühen; er wird dadurch in eine Mischung von regulinischem Platin und Chlorkalium verwandelt. Das Geglühte behandelt man mit Wasser und zieht das Chlorkalium aus, während das Platin zurückbleibt; dies wird geglüht und gewogen.

Ist dieser Niederschlag indessen bedeutend, beträgt er mehr als einige Decigramme, so ist es besser, die Reduction durch Wasserstoffgas in einem ähnlichen Apparate, wie der ist, welcher zur Reduction des Kaliumrhodiumchlorids gebraucht wird (S. 190.), vorzunehmen.

Trennung des Platins von mehreren andern Metallen. — Durch gehörige Behandlung mit Chlorwasserstoff-Ammoniak oder mit Chlorkalium kann das Platinoxyd, oder vielmehr Platinchlorid, von sehr vielen aufgelösten Metallen getrennt werden, namentlich von allen

denen, deren Chlorverbindungen im Spiritus löslich sind wie z. B. vom Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer, Quecksilber u. s. w. Wenn nun auch etwas von einer andern Metallverbindung gemeinschaftlich mit der Platinverbindung gefällt wird, so kann es von dem geglühten reducirten Platin sehr leicht durch Digeriren mit Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure getrennt werden; keine dieser Säuren greift einzeln das Platin an. Sollte daher auch z. B. etwas Chlorblei mit der Platinverbindung niedergefallen sein, so kann man dasselbe schon theils durch bloßes Wasser oder, wenn ein Theil desselben sich in Bleioxyd verwandelt hat, durch Digeriren mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure vom reducirten Platin trennen.

Wenn man, um das Platin von diesen Metallen zu trennen, dasselbe durch Chlorkalium gefällt hat, so setzt man dasselbe auf die oben angeführte Methode so lange aus, bis die abfiltrirte Flüssigkeit nicht mehr durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt wird.

Durch Schwefelwasserstoffgas wird das Platin aus seinen sauren Auflösungen als Schwefelplatin gefällt, das an der Luft sich sehr leicht oxydirt. Man kann es aber dadurch doch von den Metalloxyden scheiden, die sich nicht durch Schwefelwasserstoffgas aus einer sauren Auflösung niederschlagen lassen.

Macht man eine Platinauflösung durch Natron neutral oder alkalisch, und setzt einen Ueberschuß von Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu, so löst sich das gebildete Schwefelplatin im Ueberschusse des Fällungsmittels auf. Hierdurch könnte es von den Metallen getrennt werden, deren Schwefelverbindungen im Ueberschusse des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks unauflöslich sind. Doch ist in jedem Falle besser, das Platin als Doppelsalz von Platinchlorid mit Chlorkalium oder Chlorwasserstoff-Ammoniak zu fällen, und es so von andern Oxyden in Auflösungen zu trennen.

Wenn übrigens Platin, verbunden mit andern N

tallen, von denen schon gehandelt worden ist, im regulinischen Zustande vorkommt, so wäre wohl die einfachste Trennungsart die, daß man die Verbindung mit Salpetersäure behandelt, wodurch alle Metalle oxydirt und aufgelöst werden, während das Platin ungelöst zurückbleibt. Hierbei ist indessen zu bemerken, daß das Platin sehr oft, wenn es mit andern Metallen verbunden ist, sich mit diesen gemeinschaftlich in Salpetersäure auflöst. Platin und Silber können z. B. durch Salpetersäure nicht getrennt werden, weil Platin sich in Verbindung mit Silber in derselben auflöst. — Indessen kann concentrirte Schwefelsäure die Trennung des Silbers vom Platin bewirken. Kocht man dieselbe mit den Metallen, so löst diese nur Silber als schwefelsaures Silberoxyd auf; das Platin bleibt ungelöst. — Die Trennung beider Metalle kann auch auf die Weise geschehen, daß man sie mit Königswasser behandelt, und das Silber als Chlorsilber vom aufgelösten Platin zu scheiden sucht.

Trennung des Platins vom Osmium, Iridium, Palladium, Rhodium, Kupfer und Eisen. Analyse der in der Natur vorkommenden Platinerze. — Die Trennung des Platins von diesen Metallen, mit denen es im rohen Platinerze verbunden vorkommt, ist mit sehr großen Schwierigkeiten verbunden, die erst durch Berzelius gehoben worden sind. Die Methode, die derselbe (Poggendorff's Annal., Bd. XIII. S. 553.) vorschreibt, um das Platinerz zu analysiren, ist folgende:

Zuvörderst sondert man die Körner des rohen Platinerzes mechanisch von einander, welche sich durch ihr Ansehen von den übrigen unterscheiden; dann versucht man, ob der Magnet einige von ihnen ausziehe. Der Platinsand enthält, außer den durch Osann-(Poggendorff's Annal., Bd. X. S. 315.) darin entdeckten Flitterchen von gediegenem Eisen, oft metallische Verbindungen von Eisen und Platin, welche nicht nur vom Magnete angezogen werden, sondern sogar selbst Polarität besitzen.

... zu bereiten und das
Dann wird die Menge des E
in der Probe gefunden ist,

Die Probe darf nicht ge
sie nicht zuvor gewogen ha
wöhnlich dabei mit einer Ha
an Gewicht zu. Es ist hinre
Sandkapelle zu trocknen.

Der Plan zu der eigen
nach der Menge und Natur
erzes richten müssen; allein
bekannte Platinerze, sowohl
aus Amerika, derselbe, da sie
nur in etwas veränderten Ver
Bestandtheile, nach ihrer relat
Platin, Eisen, Iridium, Kupfer
Osmium. Iridium und Osmiu
tinerzen in zwei verschiedenen
wirklich legirt mit den übrige
geschmolzen in deren Masse a
mium-Iridium. Im ersten Fal
Platin auf; im letzteren bleibe
glänzende weisse Flitterchen, d
dafs sie auf der Haut ausgestrich

nehmen; 5 Gramm. sind schon zu viel, 2 Gramm. scheinen Berzelius am bequemsten. Indefs muß man zu-
rathen, wenn es sich darum handelt, die Menge eines
in sehr geringer Quantität darin befindlichen Bestand-
theils mit aller Genauigkeit zu bestimmen, eine größere
Menge aufzulösen, und dann alle übrigen Bestandtheile,
außer dem zu bestimmenden, vernachlässigen.

Berzelius bewerkstelligt die Lösung des gewoge-
nen Metalls mittelst Königswasser in einer mit einer ab-
gekühlten Vorlage versehenen Glasretorte. Die Säure,
welche während des Auflösens überdestillirt, ist gelb; dies
kört nicht bloß vom Chlor her, sondern auch von den
Bestandtheilen der Lösung, die während des Aufbrausens
in einer feinen Wolke in die Höhe getrieben werden,
und wegen des entweichenden Stickstoffoxydgases nicht
nieder in die Retorte zurückfallen können. Sogar auch
Körnchen von Osmium-Iridium findet man auf diese
Weise übergeführt. Die Säure wird abdestillirt, bis die
Flüssigkeit die Consistenz eines Syrups hat und beim Er-
kalten gesteht. Die Salzmasse wird in möglichst wenigem
Wasser gelöst, und die Lösung mit der gehörigen Vor-
sicht abgegossen. Der ungelöste Rückstand wird mit der
vergangenen Säure übergossen, und mit derselben aber-
mals destillirt. Hierbei löst sich gewöhnlich, was beim
ersten Male ungelöst blieb. Die Flüssigkeit wird eben-
falls bis zur Syrupsconsistenz abdestillirt. Wenn das De-
stillat nicht farblos ist, muß es nochmals umdestillirt wer-
den. Es enthält gewöhnlich Osmiumbioxyd, wovon dann
bei dem Umdestilliren etwas verloren geht; allein die
Menge desselben ist im Allgemeinen sehr gering.

Das farblose Destillat wird mit Wasser verdünnt,
und gesättigt entweder mit Ammoniak, oder wenn man
es zu kostbar finden sollte, mit Kalkhydrat; doch muß
die Säure etwas in Ueberschuß bleiben. Durch die Sät-
tigung wird beabsichtigt, daß das Schwefelwasserstoffgas,
mit welchem man hernach die Flüssigkeit fällt, nicht durch

den Einfluß der Säuren zersetzt werde. Diese Fällung muß in einer Flasche vorgenommen werden, welche zugestopft werden kann und von der Flüssigkeit fast gänzlich gefüllt wird. Sobald die Flüssigkeit freies Schwefelwasserstoffgas enthält, wird die Flasche zugestopft und zum Klären hingestellt. Dazu sind bisweilen ein oder zwei Tage erforderlich. Das Klare wird mit einem Stechheber abgenommen, und das Schwefelosmium auf ein gewogenes Filtrum gebracht, gewaschen, getrocknet und gewogen. Nach der Theorie sollten in dem so erhaltene Schwefelosmium 60,6 Proc. Metall enthalten sein; allein man erhält es nicht frei von überschüssigem Schwefel und von Feuchtigkeit, auch oxydirt es sich etwas beim Trocknen. Nach einigen Versuchen mit gewogenen Quantitäten, hat Berzelius gefunden, daß dies Schwefelosmium so wie man es bei dem angeführten Versuche bekommt 50 bis 52 Procent Osmium enthält (S. 196.). Gewöhnlich sind die Quantitäten des Osmiums so gering, daß von keinem Belange für die Analyse ist, ob man in der Berechnung des Osmiumgehalts dieses Präparats einen Fehler von einigen Procenten begeht.

Was nun die Metalllösung betrifft, so geschieht bisweilen, daß nach der Auflösung der Salzmasse die Flüssigkeit nach Chlor riecht. Dies rührt von einer Zersetzung des Palladiumchlorids her. Die Lösung muß daher so lange in Digestion gestellt werden, bis aller Geruch nach Chlor verschwunden ist. Sollte dabei eine Trübung entstehen, so rührt diese vom Palladiumoxyd her, das man dann auflösen muß. Die Lösung filtrirt man durch ein gewogenes Filtrum, worauf die ungelösten Theile zurückbleiben. Diese bestehen aus Körnern von Osmium und Iridium, aus den erwähnten Flitterchen derselben Metallverbindung, aus Sandkörnern u. dergl., welche man bei der Analyse nicht entfernen konnte. Zuweilen erhält man überdies ein schwarzes, wie Kohle aussehendes Pulver, welches beim Waschen durch das Filtrirpapier

ben will. Dies ist Iridiumoxyd. Man bekommt es hauptsächlich, wenn das Königswasser zu viel Salpetersäure enthält. Bei der Concentration der Salzlösung oxydirt sich nämlich das Iridium durch die Salpetersäure, und es geht Chlor fort. Daraus entsteht der Nachtheil, dem jetzt schwer abzuhelpen ist, daß man das Iridium von dem Osmium-Iridium nicht abscheiden kann, weil beide in allen Flüssigkeiten unlöslich sind. Man muß folglich vom Anfange an danach trachten, diesem Uebelstande zuvorzukommen.

Die filtrirte Lösung wird mit dem Doppelten ihres Volumens an Alkohol von 0,833 specifischem Gewicht vermischt, wodurch sie ungefähr auf einen Alkoholgehalt von 60 Procenten ihres Volumens kommt. Nun setzt man eine concentrirte Lösung von Chlorkalium in Wasser hinzu, so lange, als dadurch noch etwas gefällt wird. Der Niederschlag besteht aus Kalium-Chloridsalzen von Platin und Iridium, verunreinigt mit dem von Rhodium, und ein wenig von dem von Palladium, welche ungefähr auf gleiche Weise gefällt werden, wie überhaupt alle Krystalle etwas von der Mutterlauge mitnehmen. Der Niederschlag ist schön citronengelb, wenn er von Iridium frei ist, besitzt aber alle Nüancen vom Roth, vom Dunkelgelb bis zur Zinnoberfarbe, wenn er Iridium enthält. Er wird auf ein Filtrum gebracht und mit 60 procentigem Weingeist, dem eine geringe Menge von concentrirter Chlorkaliumlösung zugesetzt ist, ausgewaschen. Man wäscht ihn damit so lange, bis das Durchgehende nicht mehr von Schwefelwasserstoffgas gefällt wird.

Die analytischen Operationen zerfallen nun in die Behandlung *A.* des gewaschenen Niederschlags, und *B.* der weingeistigen Flüssigkeit.

A. Das gewaschene Doppelsalz wird getrocknet und höchst genau mit einem gleichen Gewichte kohlensauren Natrons gemengt. Das Filtrum, mit dem, was nicht davon abgesondert werden kann, wird verbrannt, und die

Asche, nachdem sie mit etwas kohlensaurem Natron vermischt worden, dem Uebrigen hinzugelegt. Das Ganze wird in einen Porcellantiegel gelegt und sehr gelinde erhitzt, bis die Masse durch und durch schwarz ist. Wenn dieser Versuch im Platintiegel angestellt wird, so setzt man sich der Gefahr aus, daß, was sehr leicht geschieht, die Tiegelmasse durch die Einwirkung des Alkali's Chlorür mit dem Chloridsalze giebt, wodurch man in der Analyse einen unerwarteten Ueberschuß bekommt.

Bei dieser Behandlung werden die Doppelsalze des Alkali's zerlegt, und das Platin, dessen Sauerstoff mit der Kohlensäure fortgeht, reducirt, während das Rhodium und Iridium oxydirt zurückbleiben, in einem Zustande, welcher erlaubt, das Platin von ihnen durch Auflösen abzusondern. Wenn man statt dessen, wie sehr häufig, die Fällung mit Chlorwasserstoff-Ammoniak bewirkt, so wird, bei Erhitzung des Niederschlages in einem Tiegel, sowohl das Rhodium, als auch das Iridium, neben dem Platin, reducirt, und bei nachheriger Behandlung mit Königswasser wieder gelöst.

Die erhitzte Salzmasse wird mit Wasser ausgelaugt. Wenn dadurch das meiste Salz fortgeschafft ist, wird verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt, um aus den Iridium- und Rhodiumoxyden das darin enthaltene Alkali auszuziehen, worauf diese ausgewaschen, getrocknet und geglüht werden. Man kann das Filtrum verbrennen und die Asche desselben abrechnen; allein es ist dabei zu bemerken, daß man dasselbe besonders verbrennen muß, damit die Oxyde nicht von den aus dem Papier entwickelten brennbaren Gasen reducirt werden. Darauf wägt man die Masse.

Nachdem dieses geschehen ist, schmilzt man sie in einem Platintiegel auf die Weise, wie es beim Rhodium (S. 188.) angegeben ist, mit dem Fünf- bis Sechsfachen ihres Gewichts an zweifach schwefelsaurem Kali zusammen. Dies wird einige Male wiederholt, oder so oft, als sich der Fluß noch färbt.

Die Menge des Rhodiums läßt sich auf zweierlei Weise bestimmen. Entweder kann man das ungelöste Platin waschen, glühen und wägen, wo sich dann das aufgelöste Rhodiumoxyd, welches 71 Procent Metall enthält, aus dem Verluste ergibt; oder man versetzt die Auflösung des sauren rhodiumhaltigen Salzes mit kohlensaurem Natron im Ueberschusse, trocknet die Flüssigkeit ein, und glüht das Salz in einem Platintiegel. Nach Auflösung desselben in Wasser bleibt das Rhodiumoxyd zurück, welches man nun auf ein Filtrum bringt, wäscht, mit dem Filtrum verbrennt und durch Wasserstoffgas reducirt. Das erhaltene Metall wird dann gewogen. Am besten ist es, beide Methoden anzuwenden. Das so erhaltene Rhodium enthält zuweilen Palladium. Dies zieht man mit Königswasser aus, und fällt es aus der Lösung, nachdem dieselbe neutralisirt worden ist, mit Quecksilbercyanid. Das Gewicht des erhaltenen Palladiums wird von dem des Rhodiums abgezogen.

Nachdem das Rhodium ausgezogen ist, behandelt man die Metallmasse zunächst mit ganz verdünntem Königswasser, welches beim Digeriren reines Platin aus derselben auszieht. Die Lösung sieht von aufgeschlammtem Iridiumoxyd sehr dunkel aus; nachdem sie sich aber geklärt hat, besitzt sie eine rein gelbe Farbe. Sie wird nun abgossen. Jetzt gießt man concentrirtes, mit Chlornatrium versetztes Königswasser auf den Rückstand, und dunstet die Flüssigkeit zur Trockne ab. Das Chlornatrium wird hinzugesetzt, um die Bildung vom Platinchlorür zu verhindern. In dieser mehr concentrirten Säure löst sich etwas Iridium auf; allein, wenn man sie nicht anwendete, würde eine merkbare Menge von Platin im Iridium bleiben. Bei Auflösung der eingetrockneten Masse bleibt das Iridiumoxyd zurück. Wenn man sie mit reinem Wasser wäscht, geht sie fast immer mit durch's Filtrum; man muß sie daher zur Absonderung der Platinlösung mit einer schwachen Chlornatriumlösung waschen, und um diese fortzuschaffen, mit einer schwachen Chlor-

wasserstoff-Ammoniaklösung, von welcher das Zurückbleibende beim Glühen verflüchtigt wird. Der gewaschene Rückstand wird mit dem Filtrum verbrannt, durch Wasserstoffgas reducirt und gewogen. Die iridiumhaltige Lösung von Natronsalz wird mit kohlensaurem Natron vermischt, eingetrocknet und geglüht. Man erhält dann ein Gemenge von Platin und Iridiumoxyd, welches durch Auslaugen vom Salze befreit, und nun mit Königswasser behandelt wird, worauf das Iridiumoxyd zurückbleibt. Aus der Lösung fällt Ammoniak noch eine Spur von braunem Iridiumoxyd, welches jedoch nicht ganz von Platin frei ist. Das Iridiumoxyd wird reducirt, und das Metall zu dem früheren addirt. Um nun das Gewicht des Platins zu erhalten, hat man von dem gemeinschaftlichen Gewicht des Platins, Rhodiumoxyds und Iridiumoxyds das Gewicht des Rhodiumoxyds abzuziehen. Dann muß man zu dem erhaltenen Iridiummetall 12 Procent seines Gewichts addiren, um das Gewicht des Iridiumoxyds zu bekommen, welches man nun von dem noch übrigen Gewicht des Platins abzieht. Das Platin aus seinen Lösungen zu reduciren und sein Gewicht zu bestimmen, würde die Operationen nur verlängern, ohne die Genauigkeit zu erhöhen.

B. Behandlung der weingeistigen Flüssigkeit. Man gießt diese Flüssigkeit in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel, und leitet Schwefelwasserstoffgas in dieselbe, bis sie damit gesättigt ist. Man verschließt alsdann die Flasche und läßt sie 12 Stunden lang an einem warmen Orte stehen, worauf alle Schwefelmetalle niedergeschlagen sein werden. Zuweilen ist dann die Flüssigkeit roth, entweder von Rhodium, oder von Iridium-Sesquichlorid. Die Flüssigkeit wird filtrirt und der Alkohol abgedunstet, wobei sich noch mehr Schwefelmetall absetzt, welches man dem vorher erhaltenen hinzufügt. Es besteht aus Schwefeliridium, Schwefelrhodium, Schwefelpalladium und Schwefelkupfer, während die durchgegangene Flüssigkeit Eisen,

ein wenig Iridium und Rhodium, nebst einer Spur von Mangan enthält. Bei der Verdunstung des Alkohols setzt sich in dem Gefäße ein gleichsam fettes, übelriechendes Schwefelmetall ab, welches man nicht fortspülen kann. Nachdem die Lösung gänzlich von demselben abgespült worden ist, gießt man etwas Ammoniak in die Schale, wodurch es gelöst wird. Die Lösung wird nun in einen Platintiegel gegossen und zur Trockne verdunstet; dann legt man die feuchten Schwefelmetalle darauf und röstet sie im Tiegel so lange, als noch etwas schweflichte Säure gebildet wird. Nach beendigter Röstung übergießt man die Masse mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, welche sich grün oder gelblichgrün färbt, indem sie basisch schwefelsaures Kupferoxyd und basisch schwefelsaures Palladiumoxyd auflöst. Rhodium- und Iridiumoxyd, nebst etwas Platin, bleiben ungelöst.

Die Lösung in Chlorwasserstoffsäure wird mit Chlorkalium und Salpetersäure versetzt, und darauf zur Trockne verdunstet; man bekommt dadurch eine dunkle Salzmasse, welche Chlorkalium, Kaliumkupferchlorid und Kaliumpalladiumchlorid enthält. Die beiden ersten dieser Salze, welche in Alkohol von 0,833 specifischem Gewicht löslich sind, werden durch denselben ausgezogen; das Palladiumsalz aber, welches dabei ungelöst bleibt, wird auf ein gewogenes Filtrum gebracht und mit Alkohol gewaschen. Es enthält 28,84 Procent Palladium. Man kann die Salzmasse auch in siedend heißem Wasser auflösen, mit Quecksilbercyanid fällen, und auf diese Weise den Palladiumgehalt bestimmen; allein diese Methode ist unständlicher. Sie verdient indess den Vorzug, wenn man zu viel Chlorkalium durch den Alkohol auszuziehen hat.

Die weingeistige Lösung des Kupfersalzes enthält eine Spur von Palladium, welche indess ganz vernachlässigt werden kann. Die Lösung wird zur Verjagung des Alkohols verdunstet, und das Kupfer entweder mit reiner Kalialösung, oder, nach einem Zusatze von Schwefelsäure, mit

Menge desselben so gering
den kann.

Bevor Berzelius mit
bekannt geworden war, ver-
Quecksilbercyanid zu fällen
dadurch aus einer kupferha-
grünlichen Niederschlag bek-
nen dunkel wird und Kupfer
nen andern Ausweg, als das
felsäure verband, die Lösung
das Salz eine Weile gelinde
diumsals in ein basisches ver-
ser unlöslich ist. Aber dies
Vorsicht, damit nicht entwed
zu starke Hitze zersetzt wi-
durch eine zu geringe unzers-

Die gerösteten Schwefeln
wasserstoffsäure nicht gelöst w
schwefelsaurem Kali zusammen
ses sich noch färbt. Sie ent-
wie das zu Anfange der Ana-
chlorid, und mit ihnen wird e
angegeben ist, auch in Bezug

Chlorsalzes, eine geringe Menge Iridium und Rhodium, hat einer Spur von Mangan. Sie wird mit einer hinreichenden Menge Salpetersäure versetzt und bis zur vollständigen Oxydation des Eisens aufgekocht, worauf man das Eisenoxyd mit Ammoniak niederschlägt, wäscht, glüht und wägt. Dieses Eisenoxyd enthält Iridium und Rhodium, beide in einem solchen Zustande, daß sie mit dem Eisenoxysulfide von Chlorwasserstoffsäure gelöst werden. Bei der Auflösung bleibt, in Folge der Zersetzung eines kieselhaltigen Minerals, von dem das Platinerz einige Körner enthält, etwas Kieselsäure ungelöst zurück, doch gewöhnlich in zu geringer Menge, um in Rechnung gezogen werden zu dürfen. Das Eisenoxyd wird durch Wasserstoffsäure reducirt, und das Metall in Chlorwasserstoffsäure, die man zuletzt erwärmt, aufgelöst. Es bleibt alsdann eine geringe Menge eines schwarzen Pulvers ungelöst zurück. Dieses enthält die Metalle in einem noch nicht recht ausgemittelten Zustande, weil es bei einer äußerst geringen Hitze mit einer Feuererscheinung decrepitiert. In einem gedeckten Gefäße giebt es viel Wasser, aber keine Feuererscheinung. Nach dem Glühen an offener Luft wird es erwogen, und es hat nun denselben Oxydationsgrad wie das Eisenoxyd. Man zieht hierauf sein Gewicht von dem des Eisenoxyds ab, und berechnet aus dem Gewichte des letzteren das des Eisens.

Die mit Ammoniak gefällte Flüssigkeit enthält noch Iridium und Rhodium. Sie wird, nachdem sie zur Zersetzung der Ammoniaksalze mit der hinreichenden Menge von kohlensaurem Natron versetzt ist, zur Trockne abgedunstet, und der Rückstand bis zum gelinden Glühen erhitzt. Darauf löst man das Salz in Wasser, wobei die Metalloxyde ungelöst zurückbleiben. Erhitzt man den Rückstand zu stark, so wird die Salzlösung gelb, und sie enthält etwas von den Oxyden aufgelöst. Diesem Uebelstande ist indeß durch eine mäßige Hitze zuvorzukommen. Die Quantität des Mangans in den Metalloxyden

ist kaum gröfser, als zur Erkennung desselben erforderlich ist, und bei einer Probe von 2 Gramm. durchaus unwägbare. Sie wird aus den gewaschenen Oxyden mit Salzsäure ausgezogen.

Um die gar zu grofse Menge von kleinen Operationen zu umgehen, hebt Berzelius die Oxyde von Rhodium und Iridium, welche aus dem Eisenoxyde und der Salzmasse erhalten werden, bis zur Behandlung der Schwefelmetalle mit zweifach schwefelsaurem Kali auf, wo er sie dann diesen hinzufügt und mit ihnen analysirt.

Eine andere Methode, die Platinerze zu analysiren, ist von Fr. Döbereiner (Annalen der Pharmacie, Bd. XIV. S. 255.) angegeben worden. Sie gründet sich darauf, dafs Iridium, Rhodium, Kupfer, Eisen und größtentheils auch Palladium aus ihren Auflösungen durch Kalkmilch, oder durch Kalkwasser im Dunkeln gefällt werden, während dies erst beim Platin der Fall ist, wenn die Auflösung dem Sonnenlicht ausgesetzt wird.

Bei der Auflösung des Platinerzes befolgt Döbereiner die bekannte Weise nur mit der Abänderung, dafs er gleich anfangs die erforderlich scheinende Menge Salpetersäure, und hierauf nur nach und nach die gehörige Menge von Chlorwasserstoffsäure auf das Erz wirken läfst. Ist letztere vollkommen zersetzt, d. h. ist ihr Chlor vollständig an Metall getreten, so fängt der erhitzte Inhalt der Retorte an zu stofsen, was jedesmal anzeigt, dafs es an Chlorwasserstoffsäure fehlt. — Das wiederholt rectificirte Destillat wird mit Kalkmilch oder einem Alkali beinahe gesättigt, und mit ameisensaurem Alkali in der Siedhitze behandelt, wobei unter Entwicklung von Kohlensäuregas ein blaues Pulver zu Boden fällt, das metallisches Osmium ist (S. 197.).

Die Auflösung des Platinerzes wird filtrirt, und auch der Rückstand in der Retorte auf das Filtrum gespült. Die nach dem Auswaschen und Trocknen auf dem Filtrum zurückbleibende Materie wird auf Chlorsilber, ver-

mittelt Ammoniak, geprüft, und im Falle dies vorhanden, durch Ammoniak davon getrennt, worauf der Rückstand mit dem Filtrum geglüht und gewogen wird.

Die filtrirte Auflösung des Erzes, nebst dem Auswaschwasser, wird an einem dunklen Orte so lange mit sehr dünner Kalkmilch vermischt, bis die Flüssigkeit beinahe neutral ist, dann mit einem großen Ueberschusse von Kalkwasser vermischt, hierauf an einem dunklen Orte möglichst schnell filtrirt, und der auf dem Filtrum gesammelte Niederschlag noch mit kaltem Kalkwasser ausgewaschen. Die filtrirte Flüssigkeit enthält alles gebildete Platinchlorid, etwas Palladiumchlorür und so viel Alkali aufgelöst, daß sie am Sonnenlichte ganz in die gelb-schweifse Verbindung von Chlorcalcium und Platinoxidalkerde, und in chlorcalciumhaltiges Wasser zerfällt. Sie wird mit Chlorwasserstoffsäure schwach angesäuert (wodurch die Trübung, wenn diese entstanden war, wieder verschwindet) und an einem warmen Orte mit metallischem Zink in Berührung gesetzt. Nach der vollständigen Ausscheidung des Platins, was an der Farblosigkeit der überstehenden Flüssigkeit erkannt wird, gießt man diese ab, befreit das Zink von dem anhängenden Platin mittelst einer Feder und verdünnter Chlorwasserstoffsäure, und hierauf das Platin von dem anhängenden Zinke durch Waschen mit der nämlichen Säure. Das Platin wird hierauf, ohne auf ein Filtrum gebracht zu werden, wodurch man einen Verlust erleiden könnte, in dem Gefäße selbst mit kochendem Wasser ausgewaschen und zuletzt mit Salpetersäure behandelt, die ganz frei von Chlorwasserstoffsäure sein muß, wodurch das Palladium aufgelöst wird. Das von der salpetersauren Flüssigkeit befreite und gut ausgewaschene Platin ist in seinen Eigenschaften fast ganz demjenigen Platin gleich, welches durch Reduction einer Platinauflösung, mittelst organischer Substanzen, erhalten wird. Da es, wie jeder Platinnähr, Sauerstoffgas, jedoch das so erhaltene im schwä-

chere Grade absorbirt, so muß es geglüht werden, wodurch auch die in ihm enthaltene Kohle, welche es aus dem Zink aufgenommen hat, zu Kohlensäure oxydirt wird. Das Glühen muß in einem bedeckten Platintiegel geschehen, weil sonst leicht durch das statt findende Verpuffen etwas herausgeworfen werden könnte.

Die palladiumhaltige salpetersaure Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Natron beinahe neutralisirt, und durch Quecksilbercyanid gefällt; der ausgewaschene Niederschlag wird feucht auf dem Filtrum aufbewahrt, bis das später zu erhaltende Cyanpalladium und Cyankupfer dazu gebracht werden kann. — Wird das durch Zink reducirte Gemenge von Platin und Palladium nicht gut ausgewaschen, so löst sich bei Behandlung desselben mit Salpetersäure, wegen der vorhandenen Chlorwasserstoffsäure, etwas Platin auf, welches bei Gegenwart eines Zinksalzes bei Erwärmung vom Quecksilbercyanid gefällt wird, worauf man zu achten hat.

Der durch Kalkerdehydrat und Kalkwasser aus der Platinerzauflösung erhaltene und mit Kalkwasser ausgewaschene Niederschlag wird noch feucht in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und das in ihm enthaltene Palladium und etwas Kupfer durch Quecksilbercyanid gefällt; ist die Auflösung sauer, so wird sie vorher mit kohlensaurem Natron neutralisirt. Der durch Quecksilbercyanid erhaltene Niederschlag wird zu dem Niederschlage des früher erhaltenen Cyanpalladiums gegeben, gut ausgewaschen, getrocknet und mit dem Filtrum verbrannt. Die geglühte Masse, aus Palladium und Kupfer bestehend, wird in Salpetersäure aufgelöst, wobei gewöhnlich etwas Kohle zurückbleibt, die saure Auflösung mit kohlensaurem Natron beinahe gesättigt, und in einem geräumigen Gefäße mit einem ameisensauren Alkali und etwas freier Essigsäure erhitzt, wodurch unter sehr stürmischer Entwicklung von Kohlensäuregas das Palladium reducirt wird. Hat die Gasentwicklung aufgehört, und entsteht bei einem neuen Zusatze

von

on ameisensaures Alkali kein weiteres Aufbrausen, so t das Palladiumsalz vollständig reducirt. Das Palladium wird, nachdem es gut ausgewaschen und getrocknet worden ist, gewogen. — Aus der durch ameisensaures Alkali vom Palladium getrennten Flüssigkeit kann das Kupfer, mittelst Fällung durch Kalihydrat, bestimmt werden.

Die durch Quecksilbercyanid gefällte und abfiltrirte Flüssigkeit, wie das Auswaschwasser des Niederschlages, werden unter Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak zur Trockniss verdunstet, und die trockene Masse mit Weinstein von 0,833 spec. Gewicht, in welchem die Doppelsalze von Iridium- und Rhodiumchlorid mit Chlorwasserstoff-Ammoniak unauflöslich sind, wenn noch Eisenchlorid vorhanden ist, behandelt. — Schon beim Abdampfen der klaren Auflösung setzen sich die Krystalle des Rhodiumchlorid-Chlorwasserstoff-Ammoniak, nur mit sehr wenig vom Doppelsalze des Iridiumchlorids gemengt, ab, und können entfernt und für sich mit Alkohol abgewaschen werden. — Die im Weingeist unlöslichen Salze werden getrocknet und geglüht. Vermuthet man, daß der Rückstand noch Eisen enthalte, so wird er durch Chlorwasserstoffsäure davon befreit, und die chlorwasserstoffsäure Flüssigkeit mit der alkoholischen Auflösung mischt.

Um das Iridium vom Rhodium zu trennen, bedient man sich der von Berzelius angegebenen Methode mittelst zweifach schwefelsauren Kali's (S. 188.).

Die alkoholische Flüssigkeit enthält außer Eisenchlorid das durch Zersetzung des Quecksilbercyanids gebildete Quecksilberchlorid, und kann noch Spuren von Kupfer enthalten. Um diese von einander zu trennen, wird die vom Alkohol befreite Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, und das gebildete Schwefelquecksilber und Schwefelkupfer abfiltrirt. Der Niederschlag wird gewaschen, der kupferhaltige Rückstand in Salpetersäure gelöst, und aus der Auflösung das Kupferoxyd durch Kalihy-

drat gefällt. Aus der durch's Erhitzen vom Schwefelwasserstoff befreiten Flüssigkeit wird das Eisen durch Ammoniak gefällt.

XXXI. Gold.

Bestimmung des Goldes und des Goldoxyd — Um Gold in seinen Auflösungen quantitativ zu bestimmen, reducirt man es. Dies kann auf verschiedene Weisen mit gleich gutem Erfolge geschehen. Man wendet dabei eine Auflösung von einem Eisenoxydulsalze oder von Eisenchlorür an. Gewöhnlich wird dazu die Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul genommen; es wird dadurch das Gold aus seinen Auflösungen als ein feines braunes Pulver gefällt. Enthält die Auflösung bloß Goldchlorid, so muß zu der Auflösung noch Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt werden, damit bei längerer Einwirkung der atmosphärischen Luft auf die Eisenoxydulauflösung nicht Eisenoxyd aus derselben ausgeschieden und mit dem reducirten Golde gefällt wird, sondern in der freien Säure aufgelöst bleibt. Das Gold wird durch die Eisenoxydulauflösung vollständig reducirt; es ist indessen gut, die Ganze nach dem Zusatze des Eisenoxydulsalzes an einem mäßig warmen Orte einige Zeit stehen zu lassen. Man filtrirt darauf das reducirte Gold, glüht es schwach und wägt es; das Glühen kann in einem Platintiegel geschehen.

Enthält die Goldauflösung noch Salpetersäure, was gewöhnlich der Fall ist, da man das Gold und viele anderer Legirungen in Königswasser aufzulösen pflegt, so muß man bei der Reduction des Goldes vorsichtiger sein, da das in der Auflösung enthaltene Königswasser kann leicht etwas des reducirten Goldes wieder auflösen. In diesen Fällen ist es gut, vor dem Zusatze von schwefelsaurem Eisenoxydul die Auflösung so weit abzdampfen, bis die Salpetersäure verjagt worden ist und Chlor anfängt sich zu entwickeln. Man setzt allmählig Chlorwasserstoffsäure zur Flüssigkeit, während man sie durch längeres Erhitzen

ntrirt; es wird auf diese Weise die Salpetersäure
rt und Chlor gebildet. Die Auflösung wird dar-
it Wasser verdünnt und mit einer hinlänglichen
e von schwefelsaurem Eisenoxydul versetzt. Hat
die Auflösung bis zur Trockniss abgedampft, so muß
ußer Wasser auch freie Chlorwasserstoffsäure zur
ampften Masse hinzusetzen. Sollte beim Abdam-
ler Auflösung schon vor dem Zusatze der schwefel-
Eisenoxydulauflösung Gold ausgeschieden werden,
adet dies nicht; es ist dies immer der Fall, wenn
die Flüssigkeit so lange abdampft, bis Chlor anfängt
u entwickeln und Goldchlorür gebildet wird.

Das Gold kann auch aus seinen Auflösungen redu-
werden, wenn man zu der Auflösung desselben eine
ung von salpetersaurem Quecksilberoxydul setzt.

Methode, das Gold niederzuschlagen, ist indessen
so gut, wie die so eben angeführte. Die Auflösung
labei nicht zu viel Salpetersäure enthalten, und der
lete Niederschlag muß stärker gegläht werden, da-
lles Quecksilber daraus verjagt wird.

n sehr vielen Fällen kann man sich mit Vortheil
oxalsäure oder der oxalsauren Salze zur Reduction
oldes bedienen. Wendet man eine Auflösung von
Oxalsäure an, so wird das Gold zwar langsam,
vollständig reducirt. Die Goldauflösung muß mit
Oxalsäure ziemlich lange warm, ungefähr 24 bis 48
len, digerirt werden. Während der Reduction, des
es findet eine Entwicklung von Kohlensäure statt,
alß man Sorge tragen muß, daß nichts von der Flüs-
it durch Sprützen verloren geht. Es wird hierdurch
Gold in feinen gelben Lamellen reducirt, die sich
kleinen Mengen Gold an die Wände des Gefäßes
zen; es scheidet sich das Gold in diesem Falle nicht
ulver aus, wie bei der Reduction durch schwefel-
s Eisenoxydul.

Will man ein oxalsaures Salz zur Reduction des

säure oxydirt, die in der L
metallisches Gold ausschei
man nach dem Trocknen
der Schwefel sich verflücht
dessen Gewicht man bestim
in Auflösungen das Gold v
Mangan, den Erden und A

Da das Schwefelgold
Schwefelwasserstoff-Ammon
dieses Reagens das Gold i
den meisten der so eben g
werden, sondern auch von
sauer gemachten Auflösunge
gas als Schwefelmetalle gef
metalle aber im Schwefelwa
löslich sind, wie Kupfer, A
Blei. Die Auflösung wird
wenn sie verdünnt war, c
Ammoniak übersättigt, und
schlag ein hinlänglich grofs
wasserstoff-Ammoniak geset

hmolzenen Masse ungefähr 3 bis $3\frac{1}{2}$ mal so viel be-
 agen, wie die des Goldes. Das Zusammenschmelzen
 schiebt auf der Kapelle in einem Probierofen, nachdem
 an noch 3 bis 4 mal so viel reines Blei, als die Masse
 iegt, hinzugesetzt hat, weil die Hitze des Probierofens
 cht hinreichend groß ist, um das Silber mit dem Golde
 ollkommen zusammenzuschmelzen. Man treibt darauf
 as Blei ab, wendet dabei aber eine möglichst geringe
 emperatur an, damit so wenig Gold wie möglich mit
 em gebildeten Bleioxyd in die Masse der Kapelle ein-
 esogen werde. Die Legirung von Gold und Silber wird
 arauf zu einem dünnen Bleche ausgeplattet, dann zu ei-
 er Rolle gedreht, geglüht, und nachdem sie gewogen
 worden ist, wird sie in einem Kolben mit verdünnter rei-
 er Salpetersäure behandelt und mäßig erwärmt. Es wird
 ierdurch nur das Silber aufgelöst, während das Gold un-
 gelöst bleibt. Wenn die Säure nichts mehr auflöst, gießt
 man sie ab, gießt eine stärkere reine Salpetersäure auf
 den Rückstand, kocht denselben damit, gießt die Säure
 ab, spült den Rückstand mit destillirtem Wasser einige
 Male ab, und wiederholt dieses Abspülen, bis kein Nie-
 lerschlag von Chlorsilber in dem Abspülwasser mehr ent-
 steht, wenn etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt wird.
 Das rückständige Gold, das nach der Operation die Form,
 welche die Legirung vor der Behandlung mit Salpeter-
 säure hatte, behalten hat, wird vorsichtig geglüht, um ihm
 mehr Festigkeit zu geben, und gewogen. Der Silberge-
 halt findet sich dann durch den Verlust.

Bei diesen Versuchen ist es nothwendig, daß die
 Menge der zu untersuchenden Legirung nur gering sei.
 Man muß zur Analyse nicht mehr als ungefähr einen hal-
 ben Gramm anwenden, weil bei größeren Mengen das
 Resultat weniger genau wird.

Diese Methode, die man Scheidung durch die Quart
 nennt, wird nur angewandt, wenn in einer zu untersu-
 chenden Legirung die Menge des Goldes gegen die des

Silbers beträchtlich ist. Denn nur in diesem Falle kann das Silber vom Golde durch bloße Salpetersäure nicht getrennt werden. Ist hingegen in einer zu untersuchenden Legirung der Goldgehalt nur gering, beträgt er noch weniger als der dritte oder vierte Theil des Silbers, so kann, ohne Zusatz von Silber, die Legirung, nachdem sie zu einem Bleche ausgeplattet worden ist, auf die beschriebene Art mit reiner Salpetersäure behandelt werden.

Bei wissenschaftlichen Untersuchungen verfährt man besser auf eine andere Art, um in einer Legirung die Menge des Goldes und des Silbers zu bestimmen. Ist in einer solchen Legirung die Menge des Silbers sehr gering, beträgt sie nicht mehr als ungefähr 15 Procent, so verfährt man auf die Weise am besten, daß man die Legirung zu einem Bleche ausplattet, und, nachdem dasselbe gewogen worden ist, mit Königswasser übergießt und das Ganze längere Zeit erwärmt. Es wird dadurch das Gold vollständig aufgelöst, das Silber in Chlorsilber verwandelt, von welchem sich ein Theil in der starken Säure zwar auflöst, aber bei gehöriger Verdünnung mit Wasser sich vollständig ausscheidet. Das unauflösliche Chlorsilber behält die Form der zur Untersuchung angewandten Legirung. Man zertheilt es sorgfältig mit einem Glasstabe, verdünnt die Flüssigkeit mit vielem Wasser, erwärmt dieselbe, und, nachdem sich das Chlorsilber vollständig gesenkt hat, wird dasselbe filtrirt und sein Gewicht bestimmt. Die abfiltrirte Flüssigkeit dampft man so weit ab, bis die darin enthaltene Salpetersäure verjagt worden ist; man fällt darauf das Gold durch Oxalsäure, und bestimmt dann noch in der vom reducirten Golde abfiltrirten Flüssigkeit die in derselben aufgelösten Oxyde, deren Metalle mit dem Golde und Silber in der Legirung verbunden sein konnten. Es sind dies gewöhnlich nur, wenn man natürliche Legirungen analysirt, kleine Quantitäten von Kupfer und Eisen.

Diese Methode kann indessen nicht mit Vortheil an-

gewandt werden, wenn in einer zu untersuchenden Legirung die Menge des Silbers bedeutender ist, das heisst, wenn sie mehr als ungefähr 15 Procent beträgt. Behandelt man eine solche Legirung selbst in Blechen, die sehr fein ausgeplattet worden sind, mit Königswasser, so umhüllt das entstehende Chlorsilber den noch nicht angegriffenen Theil der Legirung so fest, dass er ganz gegen die Einwirkung der Säure geschützt wird. In diesen Fällen muss man sich statt des Königswassers der reinen Salpetersäure bedienen, aber die Anwendung derselben kann nur bei der Analyse von Legirungen statt finden, deren Silbergehalt sehr gross, deren Goldgehalt hingegen nur gering ist, das heisst, in welchen letzterer nur ungefähr 20 Procent beträgt. Man plattet in diesen Fällen die Legirung aus, ohne das Blech zu einer Rolle zu biegen, übergiesst dasselbe, nach der Wägung, mit Salpetersäure, und sucht nach Einwirkung derselben, welche durch Hitze unterstützt werden muss, das rückständige Gold durch einen Glasstab zu zertheilen, damit man sicher sein kann, dass alles Silber vollständig durch die Salpetersäure aufgelöst wird, während man bei den oben beschriebenen Versuchen, die nur in technischer Hinsicht angestellt werden, das Gold in einer zusammenhängenden Rolle zu erhalten sucht, damit es schneller gewogen werden kann. Man filtrirt darauf das zertheilte, durch die Säure unaufgelöst gebliebene Gold, stüsst es gut aus, glüht es nach dem Trocknen, und bestimmt sein Gewicht. Es ist sehr anzurathen, das erhaltene Gold in Königswasser aufzulösen, um bei der Auflösung zu sehen, ob es ganz frei von jeder Spur von Silber ist, und man nicht nach der Verdünnung der Auflösung mit Wasser Chlorsilber erhält.

Zu der vom Golde abfiltrirten Flüssigkeit setzt man Chlorwasserstoffsäure, um das aufgelöste Silber als Chlorsilber zu fällen, und kann dann in der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit noch die aufgelösten Metalloxyde bestimmen, deren Metalle in der Legirung enthalten wa-

besser auf eine andere Art, um
Menge des Goldes und des Silb
in einer solchen Legirung die Mei
ring, beträgt sie nicht mehr als u
verfährt man auf die Weise am b
girung zu einem Bleche ausplattet,
gewogen worden ist, mit Königsw
Ganze längere Zeit erwärmt. Es
vollständig aufgelöst, das Silber
delt, von welchem sich ein The
zwar auflöst, aber bei gehöriger
ser sich vollständig ausscheidet. I
silber behält die Form der zur U
ten Legirung. Man zertheilt es so
stabe, verdünnt die Flüssigkeit n
wärmt dieselbe, und, nachdem sie
ständig gesenkt hat, wird dassel
nicht bestimmt. Die abfiltrirte
so weit ab, bis die darin enthalte
worden ist; man fällt darauf das
und bestimmt dann noch in der

schiedenen Theilen verschieden zusammengesetzt ist. Das Zusammenschmelzen kann auch nicht gut ohne Bleizusatz auf einer kleinen Kapelle in der Muffel eines Probierofens geschehen, weil dazu die Hitze desselben nicht hinreicht.

Es ist daher besser, ein leichter schmelzbares Metall als Silber anzuwenden, um die Legirung darin aufzulösen, damit sie nachher durch bloße Salpetersäure behandelt werden könnte. Am besten paßt dazu reines Blei, das man durch Glühen des käuflichen Bleizuckers sich verschaffen kann. Wenn man, nach den Versuchen meines Bruders, ungefähr drei Theile davon mit einem Theile der Legirung aus Gold und Silber in einem kleinen Porcellantiegel über der Spirituslampe zusammenschmilzt, so erhält man eine Legirung, welche sich, ohne daß sie zu Blech ausgeplattet zu werden braucht, mit reiner Salpetersäure vollständig zerlegen läßt. Man behandelt sie mit dieser Säure, bis reines Gold zurückbleibt, das der Sicherheit wegen noch in Königswasser aufgelöst werden muß, um bei der Auflösung zu sehen, ob es frei von Silber ist. Aus der vom Golde abfiltrirten Flüssigkeit wird das aufgelöste Silberoxyd als Chlorsilber gefällt. Geschieht diese Fällung durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure, so kann, wenn die Auflösung nicht sehr verdünnt worden ist, mit dem Chlorsilber Chlorblei gefällt werden, von welchem dasselbe zwar durch längeres Auswaschen vollständig, aber schwer getrennt werden kann. Es ist daher zweckmäßiger, aus der Flüssigkeit das Silberoxyd nicht durch freie Chlorwasserstoffsäure, sondern durch eine Auflösung von Chlorblei zu fällen.

Hat sich bei der Auflösung des Goldes eine kleine Menge von Chlorsilber gebildet, so filtrirt man dies nach gehöriger Verdünnung der Flüssigkeit mit Wasser ab. Durch dasselbe Filtrum kann nachher das Chlorsilber filtrirt werden, das aus der vom Golde abfiltrirten Flüssigkeit

sigkeit vermittelt einer Auflösung von Chlorblei gefällt wurde. Da die Auflösung des Goldes in Königswasser eine sehr kleine Menge von aufgelöstem Chlorblei enthalten kann, so ist es in diesem Falle zweckmäßiger, das Gold, nach Verjagung der Salpetersäure, nicht durch Oxalsäure zu fällen, sondern durch eine Eisenoxydulauflösung. Da man indessen nicht die Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul dazu anwenden darf, weil sonst das reducirte Gold mit schwefelsaurem Bleioxyd verunreinigt werden könnte, so wählt man am besten zur Reduction des Goldes eine Auflösung von Eisenchlorür.

Bei Anwendung dieser Methode ist es schwer, die kleinen Mengen von Kupfer und Eisen oder andern Metallen zu bestimmen, welche in einer in der Natur vorkommenden Legirung von Gold und Silber enthalten sein können. Um die Menge derselben genau finden zu können, ist es zweckmäßig, einen andern Theil der Legirung nach einer andern Methode zu analysiren, durch welche man zwar die Menge des Silbers nicht mit der größten Genauigkeit, wohl aber die der übrigen Bestandtheile hinlänglich genau bestimmen kann. Man plattet die Legirung zu einem sehr dünnen Bleche aus, und behandelt eine gewogene Menge davon mit Königswasser. Wenn sich eine Kruste von Chlorsilber auf dem noch nicht angegriffenen Theile der Legirung gebildet, und die Wirkung der Säure aufgehört hat, selbst wenn auch das Ganze stark erwärmt worden ist, gießt man die Flüssigkeit ab, spült das rückständige Blech mit Wasser ab, und löst durch Ammoniak die darauf haftende Kruste des Chlorsilbers auf. Die ammoniakalische Auflösung gießt man zu der früheren Auflösung in Königswasser, wodurch in ersterer, wenn sie sauer wird, das Chlorsilber gefällt wird; das rückständige Blech hingegen behandelt man von neuem mit Königswasser und darauf mit Ammoniak, und wiederholt diese Behandlung so oft, bis Alles von der Legirung

aufgelöst worden ist. Nachdem alle Flüssigkeiten vereinigt und mit Wasser verdünnt worden sind, wird das gebildete Chlorsilber filtrirt, nachdem man sich vorher überzeugt hat, daß die Auflösung sauer ist. Aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit reducirt man darauf das Gold mittelst Oxalsäure, und bestimmt in der vom Golde getrennten Auflösung die kleinen Mengen der andern Metalloxyde.

Diese Methode ist sehr umständlich, weshalb sie nur angewandt wird, wenn in einer Legirung außer Gold und Silber noch andere Metalle enthalten sind. Durch die durch Vermischung der Flüssigkeiten sich bildenden Mengen von Chlorwasserstoff-Ammoniak und salpetersaurem Ammoniak wird das Chlorsilber nicht ganz vollständig davon abgeschieden, weshalb es anzurathen ist, einen andern Theil der Legirung auf die vorher beschriebene Methode mittelst Zusammenschmelzen mit Blei und Behandlung der zusammengeschmolzenen Masse mit Salpetersäure zu analysiren.

Trennung des Goldes vom Kupfer. — Die Bestimmung des Goldes in einer Legirung von Gold und Kupfer geschieht bei Untersuchungen, die mehr einen technischen als einen wissenschaftlichen Zweck haben, auf die Weise, daß man die gewogene Legirung auf der Kapelle in einem Probierofen mit dem Drei- bis Vierfachen des Gewichts von reinem Blei zusammenschmilzt und darauf abtreibt. Das zurückbleibende Gold wird gewogen, und der Kupfergehalt der Legirung aus dem Verluste berechnet.

Enthält eine zu untersuchende Legirung außer Gold und Kupfer noch Silber, Legirungen, die häufiger ein Gegenstand der Untersuchung für technische Zwecke sind, als die, welche bloß aus Gold und Kupfer bestehen, so setzt man zu einer gewogenen Menge der Legirung, deren Goldgehalt man durch Probieren auf dem Probierstein annäherungsweise ermittelt hat, so viel einer genau

gewogenen Menge von reinem Silber hinzu, daß die Menge desselben mit dem in der Legirung enthaltenen Silber ungefähr 3 bis 4 mal so viel, wie die des Goldes, beträgt. Man schmilzt dies mit 3 bis 4 mal so viel, als das Ganze beträgt, von reinem Blei auf der Kapelle in einem Probierofen zusammen, und treibt es darauf ab. Nachdem das Kupfer und Blei vollständig oxydirt, und die Oxyde von der Kapelle eingesogen worden sind, wird die rückständige Legirung von Gold und Silber gewogen, wodurch sich durch den Verlust die Menge des Kupfers ergibt. Das Gold wird vom Silber auf die oben, S. 233, beschriebene Methode durch Salpetersäure getrennt, gewogen, und der Silbergehalt der untersuchten Verbindung, nach Abzug des hinzugesetzten Silbers, durch den Verlust berechnet.

Da diese Methoden keine sehr genaue Resultate geben, sondern nur für technische Zwecke hinreichend sind, so müssen sie nicht bei wissenschaftlichen Untersuchungen angewandt werden. Wie bei diesen die Trennung des Goldes vom Kupfer, und vom Kupfer und Silber geschehen muß, ergibt sich aus dem Vorhergehenden.

XXXII. Zinn.

Bestimmung des Zinns und der Oxyde desselben. — Das Zinn wird gewöhnlich in den metallischen Verbindungen desselben mit andern Metallen auf die Weise quantitativ bestimmt, daß man es durch Kochen mit Salpetersäure in Zinnoxid verwandelt, das in dieser Säure unauflöslich ist. Hat man hingegen Zinn in einer Auflösung als Zinnoxidul, so setzt man zu derselben Salpetersäure, und concentrirt die Flüssigkeit durch Einkochen; das Oxydul wird dadurch in Oxyd verwandelt, das unauflöslich in Salpetersäure und auch in Schwefelsäure ist. Wenn die Auflösung indessen eine große Menge von Chlorwasserstoffsäure enthält, so wird hierdurch

durch Zinnoxid aufgelöst; in diesem Falle setzt man zu der Auflösung eine hinreichende Menge von Salpetersäure hinzu, und concentrirt sie durch Abdampfen so lange, bis die Chlorwasserstoffsäure theils zerstört, theils verjagt worden ist. Das erhaltene unlösliche Zinnoxid wird darauf filtrirt und nach dem Glühen gewogen.

Auf dieselbe Weise verfährt man, wenn in einer Auflösung Zinnoxid enthalten ist. Man kocht sie dann ebenfalls mit Salpetersäure, dampft sie bis zu einem geringen Volum ein, und filtrirt das ausgeschiedene Zinnoxid. Auch wenn in der Flüssigkeit diejenige Art des Zinnoxids enthalten ist, die aus dem Zinnchlorid erhalten wird und in kalter Salpetersäure auflöslich ist, so erhält man doch durch Behandlung mit Salpetersäure die andere Modification des Zinnoxids, die in Salpetersäure unauflöslich ist. Es ist indessen nothwendig, um dies zu bewirken, daß die Salpetersäure mit der Zinnchloridauflösung durch Abdampfen ziemlich stark concentrirt wird. Die Ausscheidung des unlöslichen Zinnoxids erfolgt dann unter Entwicklung von rothen Dämpfen von salpetrichter Säure.

Aus einer Auflösung läßt sich das Zinnoxid auch auf die Weise ziemlich gut fällen, daß man sie mit Ammoniak sättigt, und eine Auflösung von bernsteinsaurem Ammoniak hinzufügt. Der Niederschlag läßt sich gut filtriren, und vollständig durch kaltes Wasser aussüßen. Es wird beim Zutritt der Luft geglüht, und dadurch in Zinnoxid verwandelt.

Enthält eine Auflösung, außer Zinnoxidul oder Zinnoxid, keine andere feuerbeständige Bestandtheile, so thut man gut, dieselbe, nach Behandlung mit einem Ueberschusse von Salpetersäure, bis zur Trockniß abzdampfen und die abgedampfte Masse in einem Platintiegel zu glühen. Es bleibt dann nach dem Glühen reines Zinnoxid zurück, weil von demselben durch's Glühen die Säuren verjagt werden können, wenn dieselben im freien Zustande flüchtig sind.

Auch Schwefelsäure wird vollständig durch's Glühen vom Zinnoxid verjagt; doch ist es anzurathen, auf das im Platintiegel geglühte Zinnoxid nach dem Wägen ein kleines Stückchen von trockenem kohlen sauren Ammoniak zu legen, dann den Tiegel noch einmal stark zu glühen, und wiederum zu wägen. Durch dieses Mittel werden die letzten Spuren von Schwefelsäure oder von einer andern flüchtigen Säure vom Zinnoxide vollständig verjagt.

Das Zinn kann, es mag als Oxydul oder Oxyd in einer Auflösung enthalten sein, durch Schwefelwasserstoffgas vollständig niedergeschlagen werden, wenn man die Auflösung hinlänglich mit Wasser verdünnt hat, und diese entweder neutral ist oder eine freie Säure enthält. Aus Oxydauflösungen wird durch Schwefelwasserstoffgas ein braunes, aus Oxydaufösungen ein gelbes Schwefelzinn gefällt. Das gelbe Schwefelzinn, welches dem Zinnoxide entsprechend ist, setzt sich weit langsamer ab, als das, welches dem Zinnoxidul entspricht. Wenn Zinnoxid aus einer Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, und diese dann vollkommen damit gesättigt worden ist, so wird durch das freie Schwefelwasserstoffgas etwas gelbes Schwefelzinn aufgelöst erhalten, das aber vollständig sich niederschlägt, wenn die Flüssigkeit erst nach einiger Zeit filtrirt wird und nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht. War in der Auflösung nur Zinnoxidul enthalten, so wird aus derselben, nach Sättigung der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas, das Schwefelzinn schneller gefällt; es muß filtrirt werden, wenn die Flüssigkeit nach Schwefelwasserstoff riecht.

Das erhaltene Schwefelzinn könnte zwar auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, und nach dem Trocknen könnte aus dem Gewichte desselben die Menge des Zinnoxids oder des Zinnoxiduls, je nachdem es in der Auflösung enthalten war, berechnet werden; wenn man indessen nicht weiß, auf welcher Stufe der Oxydation das Zinn in der Auflösung gewesen ist, oder wenn man Mengun-

gen von beiden Oxyden gehabt hat, so kann dies nicht geschehen.

Die beste und einfachste Methode, um zu bestimmen, wie viel Zinn das Schwefelzinn enthalte, ist, es in Zinnoxid zu verwandeln, aus dessen Gewicht man das des Zinnes berechnen kann. Dies geschieht auf folgende Weise: Nach dem Trocknen, das nicht vollständig zu geschehen braucht, legt man das Schwefelzinn in einen offenen Platintiegel, und erhitzt dasselbe so lange sehr gelinde, als sich noch schweflichte Säure entwickelt, die durch den Geruch erkannt werden kann. Erst wenn diese nicht mehr zu bemerken ist, wird es bis zum Glühen gebracht. Erhitzt man das gelbe Schwefelzinn plötzlich stark, so entweicht aus ihm die Hälfte des Schwefels, und es verwandelt sich in schwarzes Schwefelzinn, das leicht schmilzt, den Platintiegel dabei stark angreift, und im geschmolzenen Zustande sich sehr schwer in Zinnoxid verwandelt, was aber vollständig geschieht, wenn die Röstung vorsichtig äußerst langsam und bei einer Temperatur statt findet, bei welcher das Schwefelzinn nicht schmelzen kann. — Man begeht übrigens fast keinen Fehler, wenn nicht alles schwarzes Schwefelzinn in Zinnoxid verwandelt worden ist, da beide ein fast gleiches Atomgewicht besitzen. Doch wird, wie schon angeführt, dadurch der Platintiegel sehr verdorben. — Auf das erhaltene Zinnoxid, das eine weiße Farbe haben muß, legt man ein Stückchen kohlen-saures Ammoniak, und bringt den Tiegel darauf zum starken Glühen. Man kann, wenn hierdurch ein kleiner Gewichtsverlust entsteht, dies noch einmal oder so oft wiederholen, bis nach zwei Glühungen und Wägungen das Gewicht unverändert bleibt. Durch das kohlen-saure Ammoniak werden die letzten Spuren von erzeugter Schwefelsäure aus dem Zinnoxid verjagt.

Das Zinnoxid kommt in der Natur, mit geringen fremden Beimengungen verbunden, in einem solchen Zu-

einer Auflösung enthalten sein, gas vollständig niedergeschlagen. Auflösung hinlänglich mit Wasser, entweder neutral ist oder ein Oxydulauflösungen wird durch braunes, aus Oxydaauflösungen fällt. Das gelbe Schwefelzinn entsprechend ist, setzt sich welches dem Zinnoxidul entspricht einer Auflösung durch Schwefel diese dann vollkommen damit gelöst durch das freie Schwefelwasserstoffzinn aufgelöst erhalten, das abscheidet, wenn die Flüssigkeit verdunstet wird und nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht. War in der Auflösung nur Zinn, so fällt aus derselben, nach Sättigung mit Schwefelwasserstoffgas, das Schwefelzinn aus, welches filtrirt werden, wenn die Flüssigkeit verdunstet wird, erhalten wird.

Das erhaltene Schwefelzinn

wegen seiner Eigenschaften

lirt worden sind. War Wismuth in der Legirung enthalten, so ist es wohl gut, dem Aussüßungswasser etwas alpetersäure hinzuzusetzen, damit das Zinnoxid nicht mit arsenischem Wismuthoxydsalze verunreinigt werde. — Auf diese Weise trennt man das Zinn in metallischen Verbindungen vom Silber, Kupfer, Wismuth, Blei, Cadmium, Nickel, Kobalt, Zink, Eisen und Mangan.

Wenn Platin und Gold in der Legirung enthalten sind, so würde vielleicht eine gute Methode, diese vom Zinne zu trennen, die sein, die Legirung in einem Apparat, wie der ist, welcher S. 183. beschrieben worden ist, mit Chlorgas zu behandeln. Es würde dadurch Zinnchlorid entstehen, das sich verflüchtigt, und dessen Dämpfe vom Wasser in der Flasche würden aufgelöst werden. Es würden Gold und Platin mit mehr oder weniger Chlor verbunden zurückbleiben, je nachdem bei dem Versuche eine stärkere oder schwächere Hitze würde angewandt werden.

Trennung der Oxyde des Zinnes von den Oxyden des Urans, des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans, den Erden und den Alkalien. — Alle diese Substanzen, welche aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt werden, können, außer vermittelt Salpetersäure, von den Oxyden des Zinnes auch durch Schwefelwasserstoffgas getrennt werden. Es ist in den meisten Fällen dann am besten, die Auflösungen durch Chlorwasserstoffsäure sauer zu machen. Sind die Verbindungen dieser Oxyde mit den Zinnoxiden im festen Zustande, so muß man suchen, sie durch Chlorwasserstoffsäure aufzulösen. Sind sie in derselben unlöslich oder sehr schwer löslich, so werden sie in vielen Fällen im gepulverten Zustande durch Sieden mit concentrirter Schwefelsäure, die mit wenigem Wasser verdünnt worden ist, gelöst. Die Auflösung kann dann vorsichtig mit Wasser verdünnt, und die Zinnoxide aus derselben durch Schwefelwasser-

gen und damit glühen. Es v
dem kohlensauren Alkali entwi
allmählig geschehen muß. Es
sichtsmaafsregeln zu beobach
schmelzen der Kieselsäure od
gen mit kohlensauren Alkalien
ständig werden beschrieben
nicht angeführt werden soller
schmelzen mit dem Alkali ist
ren löslich. In dieser Auflösur
Zinnoxyde, die mit demselben
den Beimengungen.

Trennung des Zinne
— Die Trennung des Zinne
mit nicht vielen Schwierigkei
nisches Zinn mit andern Me
die Metalllegirung mit Salpet
talle, von denen bisher gered
nannte edle Metalle, wie Plati
men, werden durch die Salpe
Oxyde lösen sich, das Zinnox
Es ist dann am besten, die
dem ungelösten Zinnoxid ab

die Menge der in ihnen enthaltenen Metalle zu bestimmen. Zu der abfiltrirten verdünnten Auflösung setzt man vorsichtig verdünnte Chlorwasserstoffsäure, so daß sie sehr schwach sauer wird; es scheidet sich, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, Schwefelzinn aus. Die Flüssigkeit wird so lange bei gelinder Wärme digerirt, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht, darauf wird das Schwefelzinn abfiltrirt und auf die Weise in Zinnoxid verwandelt, wie es oben angeführt worden ist.

Ist die Menge des Zinnes, das als Schwefelzinn im Schwefelwasserstoff-Ammoniak aufgelöst ist, nicht sehr bedeutend, und sind in dieser Auflösung außer Zinn keine andere feuerbeständige Substanzen, so kann man die Auflösung bis zur Trockniss abdampfen, und die trockene Masse vorsichtig glühen, wobei das Schwefelzinn in Zinnoxid verwandelt wird.

Sollten in einer Auflösung Zinnoxid oder Zinnoxidul und Silberoxyd enthalten sein, so müssen die Oxyde auf die so eben beschriebene Weise mittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniak, oder durch Salpetersäure getrennt werden. Man erhält ein unrichtiges Resultat, wenn man aus der sauren Auflösung mittelst Chlorwasserstoffsäure das Silberoxyd als Chlorsilber fällt, weil mit demselben immer etwas Zinnoxid niedergeschlagen wird.

Bestimmung der Mengen von Zinnoxidul und von Zinnoxid, wenn beide zusammen vorkommen. — Sind in einer Auflösung Zinnoxidul und Zinnoxid, oder Zinnchlorür und Zinnchlorid zusammen enthalten, und sollen die Mengen beider quantitativ bestimmt werden, so ist wohl die beste Methode hierzu folgende: Man giefst die Zinnauflösung nach und nach in eine Auflösung von Quecksilberchlorid, von welchem, durch das Zinnoxidul oder Zinnchlorür, ein Theil in Quecksilberchlorür verwandelt wird, das sich als ein unlöslicher, schuppig krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Man filtrirt es auf einem gewogenen Filtrum, stüßt

es aus, trocknet es bei sehr gelinder Wärme und wägt es dann. Aus dem Gewichte desselben berechnet man leicht die Menge des in der Flüssigkeit enthaltenen Zinnoxids oder Zinnchlorürs nach den diesem Werke beigefügten Tabellen. In einem andern Theile der Auflösung bestimmt man die Menge des Zinnes nach einer der Methoden, die oben angegeben worden sind, am besten durch Schwefelwasserstoffgas. Man kann dann leicht aus der Menge des Zinnes die des Zinnchlorids oder Zinnoxids finden.

Bei der Fällung des Quecksilberchlorürs muß man die Vorsicht anwenden, die Zinnauflösung in die Quecksilberchloridauflösung zu tröpfeln, und nicht umgekehrt; das Quecksilberchlorid muß ferner im großen Ueberschusse vorhanden sein, weil das Quecksilberchlorür sonst zu metallischem Quecksilber reducirt werden könnte. Man muß ferner das Ganze erwärmen, und das erhaltene Quecksilberchlorür erst nach längerer Zeit filtriren.

XXXIII. Titan.

Bestimmung der Titansäure. — Das Titan wird am besten aus seinen Auflösungen, in welchen es als Titansäure enthalten ist, durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag ist voluminös und der gefällten Thonerde ähnlich. Man muß hierbei ein großes Uebermaafs von Ammoniak vermeiden, weil dadurch könnte bewirkt werden, daß höchst geringe Spuren von Titansäure aufgelöst blieben. Es ist daher gut, nach der Fällung mit Ammoniak das Ganze an einem erwärmten Orte so lange stehen zu lassen, bis der größte Theil des überschüssig hinzugesetzten Ammoniaks sich verflüchtigt hat. Der voluminöse Niederschlag von Titansäure schwindet beim Trocknen sehr stark zusammen; er wird nach dem Trocknen gegläht, wobei eine Feuererscheinung statt findet, und dann gewogen; durch das Glühen bekommt er einen star-

ken Glanz und einen geringen Stich in's Bräunliche. Das Wägen muß in einem gut bedeckten Platintiegel, gleich nach dem Erkalten, geschehen, weil sonst die Titansäure durch Anziehung von Feuchtigkeit etwas an Gewicht zunimmt.

Man hat die Titansäure aus ihren sauren Auflösungen oft auf die Art gefällt, daß man die Flüssigkeit längere Zeit kochte, wodurch man die Titansäure in der Säure, in welcher sie aufgelöst war, unlöslich machte, und sie als einen schweren Niederschlag erhielt. Es bleibt indessen, wenn auch das Kochen längere Zeit fortgesetzt wird, immer ein Theil der Titansäure aufgelöst, und kann nicht anders erhalten werden, als wenn das Ganze bis zur Trockniß abgedampft wird. Filtrirt man die durch's Kochen gefällte Titansäure, so geht die Flüssigkeit, so lange sie sauer ist, zwar klar durch's Papier; versucht man aber die Titansäure mit reinem Wasser auszuwaschen, so läuft dieses milchicht durch's Filtrum, und nimmt, bei fortgesetztem Aussüßsen, endlich alle Titansäure mit, so daß nichts davon auf dem Filtrum zurückbleibt, selbst wenn man starkes Filtrirpapier angewandt hat. Man kann dies nur dadurch verhindern, daß man zum Auswaschen sich eines Wassers bedient, das durch eine Säure sauer gemacht worden ist, wodurch aber immer etwas mehr Titansäure aufgelöst wird. — Nur wenn die Titansäure in Schwefelsäure gelöst ist, kann man sie, nach Berzelius, wenn die Auflösung mit vielem Wasser verdünnt worden ist, durch Kochen vollständig fällen.

Wegen der eben angeführten Ursachen kann die Titansäure nicht auf die Weise von andern Substanzen getrennt werden, daß man die saure Auflösung kocht, und die gefällte Titansäure von den aufgelöst gebliebenen Substanzen abfiltrirt. Selbst wenn auch die Titansäure vollständig würde gefällt werden, was keinesweges der Fall ist, so würde doch das Aussüßsen derselben so viel Schwierigkeiten darbieten, daß schon deshalb diese Methode der

Scheidung nicht angewandt werden könnte. Man hat vorgeschlagen, die durch's Kochen gefällte Titansäure mit Auflösungen von ammoniakalischen Salzen auszuspülen, wodurch das Milchichtwerden der durch's Filtrum gehenden Flüssigkeit sollte vermieden werden; aber dies wird dadurch entweder nicht verhindert, oder die Titansäure verstopft dann die Poren des Papiers so völlig, daß nichts vom Aussüßungswasser durchgehen kann. Wenn man etwas Ammoniak zu demselben setzt, so kann man zwar bewirken, daß die Flüssigkeit klar vom Filtrum abläuft; wenn aber die Substanz, welche von der Titansäure getrennt werden soll, durch Ammoniak fällbar ist, so geht der Zweck des Aussüßens auf diese Weise ganz verloren.

Man hat auch vorgeschlagen, die saure Auflösung, wenn man die Fällung der Titansäure durch Kochen bewirkt hat, entweder ganz oder beinahe bis zur Trockniß abzudampfen, und die abgedampfte Masse mit reinem oder sauer gemachtem Wasser zu behandeln; allein alle diese Methoden sind zu unvollkommen, um Resultate geben zu können, die sich der Wahrheit auch nur entfernt nähern. — Um die Titansäure von fremden Stoffen quantitativ zu trennen, muß man daher auf eine andere Weise verfahren; es ist dies aber oft mit so großen Schwierigkeiten verbunden, daß man noch lange nicht dahin gekommen ist, die Trennung derselben von allen Substanzen genau bewirken zu können.

Hat man Titansäure geglüht, so ist sie nach dem Glühen eben so vollkommen unlöslich in Chlorwasserstoffsäure, wie die in der Natur als Rutil vorkommende Titansäure. Ist sie dann nicht ganz rein, und will man mit Genauigkeit die Menge der fremden Beimengungen bestimmen, so muß man sie im geschlammten Zustande in einem größeren Platintiegel mit der drei- bis vierfachen Menge an kohleusaurem Kali oder Natron zusammen mengen und damit glühen. Das Glühen muß vorsichtig und allmählig geschehen, weil sonst bei zu schnel-

ler und starker Erhitzung die Titansäure die Kohlensäure aus dem kohlensauren Alkali zu plötzlich austreiben würde, wobei durch Sprützen ein Verlust entstehen könnte. Man hat beim Zusammenschmelzen der Titansäure mit den kohlensauren Alkalien dieselben Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten, wie beim Zusammenschmelzen der Kieselsäure oder der kieselsauren Verbindungen mit kohlensauren Alkalien. Da diese weiter unten unständig beschrieben werden sollen, so ist es nicht nöthig, sie hier anzuführen. Das erhaltene titansaure Alkali ist in verdünnter Chlorwasserstoffsäure löslich; bei der Auflösung muß man die Anwendung der Wärme vermeiden. In dieser Auflösung bestimmt man nun die Titansäure und die übrigen Substanzen, die mit ihr verbunden waren.

Man kann auch die geglühte Titansäure, um sie in Säuren auflöslich zu machen, mit concentrirter Schwefelsäure, welche mit eben so viel Wasser verdünnt worden ist, erhitzen, und nach der Auflösung dieselbe mit Wasser verdünnen. Auf dieselbe Weise kann der Rutil, so wie überhaupt alle in Säuren unlöslichen Verbindungen der Titansäure, aufgelöst werden.

Trennung der Titansäure von den Oxyden des Zinnes, des Goldes, des Platins, des Osmiums, des Iridiums, des Palladiums, des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des Bleies und des Cadmiums. — Da die Titansäure aus sauren Auflösungen nicht durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird, so kann man sie hierdurch von allen diesen Metalloxyden trennen, da diese sich aus der sauren Auflösung durch dieses Gas als Schwefelmetalle fällen lassen.

Trennung der Titansäure von den Oxyden des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans. — Von den Oxyden, welche aus einer neutralen oder alkalischen Auflösung durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetalle niedergeschlagen wer-

den, wie die Oxyde des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans, kann die Titansäure durch folgende Methode getrennt werden: Man setzt zu der Auflösung, welche gewöhnlich nur sauer sein kann, eine Auflösung von Weinsteinssäure, durch deren Zusatz nicht nur die Titansäure, sondern auch fast alle Oxyde, die mit dieser in der Flüssigkeit enthalten sein können, unfällbar durch Ammoniak werden. Darauf übersättigt man die Auflösung mit Ammoniak, wodurch kein Niederschlag entsteht, wenn die gehörige Menge von Weinsteinssäure angewandt worden ist. Zu dieser ammoniakalischen Auflösung setzt man Schwefelwasserstoff-Ammoniak, welches die Titansäure nicht fällt, hingegen die andern Oxyde als Schwefelmetalle niederschlägt. Man filtrirt diese und süßt sie mit Wasser aus, zu welchem etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt worden ist. Um aus diesen Schwefelmetallen zu bestimmen, wie groß die Menge des Oxyds in der Auflösung gewesen sei, behandelt man sie auf die Weise, wie es früher schon angegeben worden ist.

Schwieriger ist es nun, die Menge der Titansäure in der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit zu bestimmen. Ist außer der Titansäure kein feuerbeständiger Bestandtheil darin enthalten, so braucht man nicht erst das überschüssig zugesetzte Schwefelwasserstoff-Ammoniak durch eine Säure zu zerstören, sondern man dampft die Auflösung bis zur Trockniss ab, und glüht die trockene Masse beim Zutritt der Luft so lange in einem tarirten Platintiegel, oder in einer kleinen tarirten Platinschale, bis alle flüchtigen Bestandtheile sind verjagt worden und die Kohle der Weinsteinssäure vollständig verbrannt ist. Es bleibt dann nur die Titansäure zurück, deren Gewicht man bestimmt. Es hält indessen oft etwas schwer, die Kohle in einem Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge gänzlich zu verbrennen; es geschieht aber leicht und vollständig, wenn man den tarirten Platintiegel in die Muffel eines kleinen

erhitzten Probierofens stellt. Enthält die angewandte Weinsteinsäure Kalkerde, was häufig der Fall zu sein pflegt bei der, welche man aus chemischen Fabriken bekommt, so ist die ganze Menge derselben in der Titansäure enthalten, deren Gewicht dadurch natürlich sehr vermehrt wird. In diesem Falle muß man die erhaltene Titansäure in einem Platintiegel mit der dreifachen oder vierfachen Menge an trockenem kohlelsauren Kali oder Natron zusammen mengen und schmelzen. Die geschmolzene Masse wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen, worin sie sich vollkommen auflöst, wenn dabei die Anwendung von Wärme vermieden wird. Die Auflösung verdünnt man mit Wasser, und fällt die Titansäure daraus durch Ammoniak.

Auf diese Weise trennt man die Titansäure vorzüglich von den Oxyden des Eisens, mit welchen sie Verbindungen bildet, die in der Natur vorkommen. Da aber die Titansäure gewöhnlich mit Eisenoxyd und mit Eisenoxydul zusammen verbunden ist, so muß die Analyse mit zwei verschiedenen Mengen der Verbindung angestellt werden. Man löst beide gewogene Mengen in geschlämmtem und getrocknetem Zustande in einem Glase, das mit einem Glasstöpsel luftdicht verschlossen werden kann, in starker Chlorwasserstoffsäure auf; die Verbindungen lösen sich hierin bis auf einen sehr geringen Rückstand, der aus unreiner Titansäure besteht, auf. Zu der einen Auflösung setzt man Natriumgoldchloridauflösung, um durch die Menge des gefällten Goldes die Menge des in der Substanz enthaltenen Eisenoxyduls auf die Weise zu bestimmen, wie es S. 103. gezeigt worden ist. Man löst das gefällte und gewogene Gold darauf in schwachem Königswasser auf, wobei die unreine Titansäure ungelöst zurückbleibt; man glüht sie, bestimmt ihr Gewicht, und zieht es, als unwesentlich zur Verbindung gehörend, von der gewogenen Menge derselben ab. Zu der anderen Auflösung setzt man Schwefelwasserstoffwasser, um auf

fel abfiltrirte Flüssigkeit ver-
und übersättigt sie mit Am-
durch Schwefelwasserstoff-A-
feleisen, und verwandelt die
gezeigt worden ist, in Eisen
des Eisens berechnet, die i
Mit der auf diese Weise g
muß die übereinstimmen, w
senoxydul und Eisenoxyd en
feleisen abfiltrirten Flüssigk
bestimmen.

Mosander (Poggen
S. 211.) hat nach einer an-
dungen der Titansäure mit
lysirt. Eine gewogene Meng
getrockneten Verbindung w
in einem Strome von über Cl
nen Wasserstoffgase so lang
durch Reduction der Oxyde
was leicht in einer der Porc
röhre gesehen werden konnt
Wasserstoffgase folgenden W
Das Glühen wurde eine halb

ung zeigte die Menge des fortgegangenen Sauerstoffs. Der Rückstand, welcher im Wasserstoffgase erkaltet war, war etwas zusammengesintert. Nach dem Wägen wurde er mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, wodurch sich das Eisen unter Entwicklung von Wasserstoffgas auflöst. Die letzten Theile des Eisens mußten indessen durch eine stärkere Chlorwasserstoffsäure bei Digestion in der Wärme ausgezogen werden, weil die Gegenwart der Titansäure den Zutritt der Säure zu dem Eisen erschwerte. Die Titansäure blieb ungelöst.

Aus der Lösung des Eisens in Chlorwasserstoffsäure wurde dasselbe auf die bekannte Weise bestimmt. Waren in der Verbindung, außer den Oxyden des Eisens und der Titansäure, noch andere Bestandtheile, so werden diese von den Eisenoxiden nach bekannten Methoden geschieden. — Wurde die Lösung, aus welcher Eisenoxyd gefällt worden war, zur Trockniss abgedunstet und die trockene Masse geglüht, so wurde manchmal eine geringe Menge eines in Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Rückstandes erhalten, welcher aus Titansäure, gemengt mit etwas Kieselsäure, bestand.

Die von der Chlorwasserstoffsäure ungelöste Titansäure war nie vollkommen rein; sie hatte ein mehr oder weniger bleigraues Ansehen. Nach dem Trocknen an offner Luft geglüht, wurde sie mehr oder weniger rostgelb, und verlor dabei ungefähr $\frac{1}{2}$ Procent ihres Gewichtes. Die graue Farbe rührte daher von einer kleinen Menge Kohle her.

Die Titansäure wurde darauf durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure, die mit etwas Wasser verdünnt worden war, gelöst. Die Schwefelsäure hinterließ bisweilen eine geringe Menge von Kieselsäure ungelöst.

Die saure Auflösung wurde zur Verjagung des größeren Theils der überschüssigen Schwefelsäure verdunstet. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, und die Auflösung mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, wodurch

von den Oxyden des Eisen

Trennung der Titanerde. — Die größten Schwierigkeiten der Trennung der Titansäure nicht durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Sogen werden können, hingegen, wie die Titansäure, von diesen Substanzen, nahe kommt die Titansäure oft doch ist bis jetzt keine Methodativ von einander zu trennschaftliche Eigenschaften be

Trennung der Titanen und der Yttererde und der Yttererde, mit welcher Titansäure in manchen Verbindungen findet, ist dieselben. Man kann die Trennung bewirken, daß man die Auflösung verdünnt, längere 2

**Trennung der Titansäure von der Beryll-
erde und Thonerde.** — Auf eine ähnliche Weise ge-
schieht die Trennung der Titansäure von der Beryll-
erde und der Thonerde; sie kann nicht durch reine Kalilö-
sung bewirkt werden, weil die Titansäure nicht unauflös-
lich darin ist.

**Trennung der Titansäure von der Talk-
erde.** — Von der Talkerde kann man die Titansäure
durch Ammoniak trennen, wenn man vorher so viel Chlor-
wasserstoff-Ammoniak zu der Auflösung setzt, daß die
Talkerde durch Ammoniak nicht gefällt wird.

**Trennung der Titansäure von der Kalk-
erde.** — Von der Kalkerde, mit welcher die Titansäure
zusammen in dem Mineral, das man Sphen oder Titanit
nennt, vorkommt, trennt man die Titansäure sehr gut
durch Ammoniak. Die gefällte Titansäure muß beim Fil-
triren so viel wie möglich gegen den Zutritt der atmos-
phärischen Luft geschützt werden, damit sie nicht durch
kohlensaure Kalkerde verunreinigt wird.

**Trennung der Titansäure von der Stron-
tianerde und der Baryterde.** — Von diesen Erden
trennt man die Titansäure durch Schwefelsäure, wodurch
dieselben gefällt werden.

**Trennung der Titansäure von den Alka-
lien.** — Von den feuerbeständigen Alkalien trennt man
die Titansäure durch Ammoniak.

Ist die Titansäure mit feuerbeständigen Basen ver-
bunden, so sind diese Verbindungen, selbst nachdem sie
geglüht worden sind, in Chlorwasserstoffsäure auflöslich.
Dies ist z. B. der Fall bei den in der Natur vorkom-
menden Verbindungen der Titansäure mit Eisenoxydul,
Eisenoxyd und Kalkerde. Auch die künstlich bereiteten
Verbindungen der Titansäure mit Kali und Natron lösen
sich, wenn sie nicht zu wenig Alkali und zu viel Titan-
säure enthalten, noch nach dem Glühen in Chlorwasser-
stoffsäure auf. Sollen die in der Natur vorkommenden

lich bleibt eine geringe Quan-
gelöst zurück, deren Meng-
mäfsige Erwärmung bewirkt
Verbindungen sich schneller
auflösen, doch mufs man
weil eine etwas stärkere E-
tansäure als einen unlöslich
würde.

Leichter können die in
löslichen Verbindungen dur-
verten Zustände mit kohlen-
Behandlung der geschmolze-
stoffsäure, oder durch Digesti-
felsäure, auf die Art, wie es
löslich gemacht werden.

XXXIV.

Bestimmung des An-
monoxyde. — Das Antimon-
lösungen, es mag in denselben
Säure, oder als Antimonsäure
vollständig niederschlagen, da

n in's Gelbe über; doch hängt auch oft von der stärkeren oder geringeren Verdünnung der Flüssigkeit die Verschiedenheit der Farbe ab, so daß unter gewissen Umständen ein Niederschlag von Schwefelantimon, der aus der Auflösung von Antimonsäure gefällt worden ist, ganz weiß aussehen kann, was besonders der Fall ist, wenn die Auflösung der Antimonsäure nur durch organische Säuren, nicht durch Chlorwasserstoffsäure bewirkt worden ist, und diese ganz darin fehlt, in welchem Falle auch das Antimon schwierig vollständig durch Schwefelwasserstoffgas abgeschieden wird, und schwer durch reines Wasser auszuspülen ist.

Man hat angegeben, daß Antimon aus Auflösungen, welche Chlorwasserstoffsäure enthalten, mittelst Schwefelwasserstoffgas nicht als reines Schwefelantimon gefällt würde, sondern daß dasselbe immer noch Chlorantimon enthält, selbst wenn so lange Schwefelwasserstoffgas durch die Auflösungen geleitet würde, bis dasselbe stark überwaltet. Diese Thatsache ist indessen nicht richtig, wenn es erhaltene Schwefelantimon gut ausgewaschen worden ist, es nur dann schwierig ist, wenn die Menge desselben außerordentlich bedeutend ist.

Da die meisten concentrirten sauren Auflösungen des Antimons bei der Verdünnung mit Wasser zersetzt werden und einen weißen Niederschlag bilden, so ist es gut, vor der Verdünnung derselben mit Wasser reine Weinsäure in gehöriger Menge hinzuzusetzen. Wenn dies geschehen ist, kann man jede Antimonauflösung mit so viel Wasser verdünnen, wie man will, ohne daß sie trüb wird. Es ist rathsam, so viel wie möglich dies zu beobachten, denn es ist immer besser, Schwefelwasserstoffgas durch eine klare, als durch eine milchichte Flüssigkeit zu leiten, da oft, bei nicht gehöriger Vorsicht, etwas von dem Niederschlage, besonders wenn derselbe schwer ist, der Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases entgehen kann.

Hat man so lange Schwefelwasserstoffgas durch Lösung strömen lassen, daß diese ganz damit gesättigt ist und stark danach riecht, so läßt man die Flüssigkeit bei höchst gelinder Wärme so lange stehen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verschwunden ist. Irgendeine Vorsicht ist durchaus nöthig, weil in der mit Schwefelwasserstoffgas gesättigten Flüssigkeit nicht ganz unbeträchtliche Spuren von Schwefelantimon aufgelöst bleiben, sich vollständig fällen, wenn kein freier Schwefelwasserstoff mehr in der Auflösung enthalten ist. Dies ist besonders der Fall, wenn in der Auflösung Antimonisäure oder Antimonsäure, weniger wenn darin Antimonoxyd enthalten war. Das Schwefelantimon filtrirt darauf auf einem genau gewogenen Filtrum, wäscht es mit reinem Wasser aus, und trocknet es bei äußerster Wärme so lange, bis es nichts mehr am Glasse verliert; alsdann wird es gewogen.

Nur in sehr wenigen Fällen ist es rathsam, aus den Gewichten des Schwefelantimons den Gehalt an Antimon zu berechnen. Es kann dies nur in den Fällen stattfinden, wenn man mit Bestimmtheit weiß, daß in der Auflösung das Antimon als Oxyd vorhanden war. Dies ist der Fall, wenn Antimonoxyd, oder Schwefelantimonverbindungen in concentrirter Chlorwasserstoffsäure gelöst worden sind. Aber auch dann ist in dem Schwefelantimon schon eine gewisse Menge überschüssigen Schwefels vorhanden, der sich aus der Auflösung, durch Abscheidung an der Luft, abgeschieden hat, so daß auch in diesem Falle die Bestimmung des Antimons als Schwefelantimon unsicher wird. Bei Auflösungen in Königswasser hat man immer Mischungen von mehreren Oxydationsstufen des Antimons, und bei Gegenwart der Weinsäure kann man aus den Auflösungen der antimonischen Säure nicht unterscheiden, ob das Antimon in dieser Oxydationsstufe oder in der Antimonsäure entspricht.

Will man indessen aus dem Gewichte eines getrockneten Schwefelantimons, das aus einer Antimonoxydauflösung niedergeschlagen worden ist, die Menge des Antimons oder des Antimonoxyds berechnen, so muß man nie versäumen, eine kleine Quantität davon in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufzulösen. Löst es sich darin, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas vollständig auf, so kann man wohl sicher sein, daß das Schwefelantimon dem Antimonoxyd entspricht; bleibt indessen bei der Auflösung Schwefel ungelöst, so muß man untersuchen, wie viel Antimon in einer gewogenen Quantität des Schwefelantimons enthalten ist, und daraus den ganzen Gehalt an Antimon bestimmen. Dies muß immer geschehen, wenn das Antimon auf einer höhern Oxydationsstufe in der Auflösung enthalten war, aus welcher es durch Schwefelwasserstoffgas gefällt worden ist.

Um das erhaltene Schwefelantimon auf seinen Gehalt an Antimon zu untersuchen, kann man auf zweierlei Weise verfahren. Die eine Methode ist folgende: Man schüttet, wenn das getrocknete Schwefelantimon genau mit dem Filtrum gewogen ist, die grössere Quantität davon, oder so viel, als sich ohne Reiben des Filtrums davon trennen läßt, in einen Kolben, und wägt das Filtrum mit dem noch daran hängenden Schwefelantimon, um genau die Menge von Schwefelantimon zu erfahren, welche zum Versuche angewandt wird. In den Kolben tröpfelt man nach und nach mit der größten Behutsamkeit rauchende Salpetersäure, und vermeidet jedes Sprützen, das durch die sehr heftige Einwirkung derselben entstehen kann. Man gießt darauf mehr Salpetersäure hinein, und fügt dann so viel Chlorwasserstoffsäure hinzu, daß das Antimon vollständig aufgelöst wird. Wendet man statt der rauchenden Salpetersäure schwächere Salpetersäure, oder nicht sehr starkes Königswasser an, so kann dadurch aus dem sehr fein zertheilten Schwefelantimon eine geringe Spur von Schwefelwasserstoffgas ent-

ber Schwefel ungelöst zurück
ser aufgelöst worden ist.
Schwefel vollständig, wenn
tersäure angewandt hat; w
ist doch die Menge desselbe
setzt zu der Auflösung ei
Weinsteinsäure und verdü
filtrirt man den etwa zurück
nem sehr kleinen gewogen
sorgfältig bei äußerst gelind
Gewicht. Zu der abfiltrirt
Auflösung von Chlorbaryum
schlag entsteht; dann erwä
fsig, damit der Niederschla
erde sich gut absetze. Di
stüfst. Das Aussüßen der
fordert in diesem Falle, we
tersäure, viel Zeit; es ist g
zuwenden. Nach dem Troc
stimmt das Gewicht derselbe
in ihr enthaltene Menge von

tität Antimon. — War die Menge der Weinsteinsäure sehr bedeutend, welche zu der Antimonauflösung gesetzt wurde, so enthält die gefällte schwefelsaure Baryterde eine kleine Menge von weinsteinsaurer Baryterde, welche durch's sorgfältigste Auswaschen nicht von ihr getrennt werden kann. Durch's Glühen verwandelt sie sich in kohlensaure Baryterde. Bei genauen Analysen muß daher nach dem Glühen und Wägen der schwefelsauren Baryterde, wenn die Menge derselben nur einigermaßen bedeutend ist, dieselbe mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt werden. Man filtrirt die Auflösung, und fällt aus ihr vermittelst einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure die aufgelöste Baryterde als schwefelsaure Baryterde, deren Gewicht man bestimmt. Man berechnet aus demselben die entsprechende Menge von kohlensaurer Baryterde, und zieht das Gewicht derselben von dem der früher erhaltenen schwefelsauren Baryterde ab.

Die andere Methode, um aus dem Schwefelantimon den Gehalt an Antimon zu bestimmen, besteht darin, daß man eine gewogene Quantität von Schwefelantimon in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt, wodurch man regulinisches Antimon erhält, dessen Gewicht man bestimmt. Man bedient sich hierzu eines eben solchen Apparats, wie bei der Reduction des Kobaltoxyds gebraucht wird, und wie er oben, S. 116., abgebildet ist. Wenn das erhaltene Schwefelantimon auf einem gewogenen Filtrum getrocknet und gewogen worden ist, nimmt man die größere Quantität davon, und legt sie in den genau gewogenen Apparat, der aus einer Glaskugel besteht, an welche zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet sind. Man sucht alles in die Kugel zu bringen, und reinigt mit der Fahne einer Feder die Glasröhren zu beiden Seiten der Kugel; alsdann wägt man den Apparat, und erfährt dadurch die Menge des Schwefelantimons, die zum Versuche angewandt wird. Man leitet nun trocknes Wasserstoffgas durch den Apparat, und erhitzt, wenn dieser

ganz damit angefüllt ist, die Kugel mit dem Schwefelantimon sehr allmählig. Ist das Schwefelantimon so zusammen gesetzt, daß es dem Antimonoxyd entspricht, so verwandelt sich aller Schwefel in Schwefelwasserstoffgas, und Antimon bleibt zurück; ist es aber eine höhere Schwefelungsstufe des Antimons, oder ist es eine Mischung von mehreren Schwefelungsstufen, so bleibt gleichfalls metallisches Antimon zurück, es sublimirt aber zuerst Schwefel, und darauf bildet sich Schwefelwasserstoffgas. Der Schwefel setzt sich zuerst in dem obern Theil der Kugel ab, er wird aber durch die fortgesetzte Hitze und durch den Strom des Wasserstoffgases immer weiter nach dem Ende der Glasröhre getrieben, welche der Entbindungsflasche am entferntesten ist. Durch eine kleine Spirituslampe treibt man den Schwefel, so wie er sich sublimirt, aus der Röhre, und wenn kein neuer Schwefel und keine Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas mehr bemerkt wird, läßt man das Ganze erkalten, während das Wasserstoffgas noch fortwährend entwickelt wird. Nach dem vollständigen Erkalten nimmt man den Apparat auseinander und wägt ihn. Der Gewichtsverlust, den man findet, besteht in Schwefel; das Zurückbleibende ist Antimon.

Diese Methode giebt nur bei gehöriger Vorsicht ein genaues Resultat. Es ist nicht zu vermeiden, daß ein kleiner Theil des Antimons sublimirt, der sich theils an die obere Fläche der Kugel ansetzt, theils auch, wenn die Hitze während der Operation sehr stark ist, bis in die Röhre fortgeht; wird dagegen eine schwächere Hitze angewandt, so wird aus dem Schwefelantimon nicht vollständig aller Schwefel ausgetrieben. Von dem Antimon wird ein außerordentlich geringer Theil von dem Wasserstoffgase wirklich fortgeführt, weshalb dieses zuletzt auch mit einer Flamme brennt, die einen fast unmerklichen Antimonrauch ausstößt, und an der Mündung der Röhre, wo das Gas entzündet wird, eine höchst geringe

Spur von Antimonoxyd absetzt. Aus diesem Grunde erhält man bei den meisten Analysen etwas weniger Antimon und mehr Schwefel, als man eigentlich erhalten sollte, da aus dem Gewichtsverluste die Menge des Schwefels bestimmt wird; es beträgt indessen die Menge Antimon, die auf diese Weise verloren geht, gewöhnlich bei gehöriger Vorsicht nur $\frac{1}{4}$ Procent, bei minderer Vorsicht kann dieselbe indessen ein halbes bis ganzes Procent ausmachen. — Je langsamer man das Schwefelantimon im Anfange erhitzt, um so weniger verflüchtigt sich von dem Antimon. Zuletzt nur muß man auf kurze Zeit eine stärkere Hitze geben. Das reducirte Antimon fließt dabei nicht zu einem einzigen Korne zusammen, sondern bildet mehrere kleine metallische Körner. Hat man während des Strömens des Wasserstoffgases das Schwefelantimon sehr lange Zeit gelinde erhitzt, so erhält man das reducirte Antimon mit Krystallflächen, die demselben durch ihren Glanz eine schwärzere Farbe geben, als das durch eine stärkere Hitze reducirte Antimon besitzt.

Jede höhere Schwefelungsstufe des Antimons könnte man zwar durch Erhitzen beim Ausschluss der Luft in die niedrigste Schwefelungsstufe verwandeln, und hieraus den Gehalt an Antimon berechnen, doch giebt dies kein genaues Resultat, theils weil die niedrigste Schwefelungsstufe des Antimons selbst nicht ganz feuerbeständig ist, theils weil durch die atmosphärische Luft in der kleinen Retorte, oder in dem Kolben, worin der Versuch geschehen müßte, etwas Antimonoxyd würde erzeugt werden, welches mit dem sublimirten Schwefel im Halse der Retorte eine Verbindung von Schwefelantimon und Antimonoxyd bilden würde. Dies läßt sich indessen vermeiden, wenn die Erhitzung in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas bewerkstelligt wird.

Trennung des Antimons von andern Metallen. — Was die Trennung des Antimons von andern

Metallen betrifft, so bedient man sich dazu bei regulinischen Antimonverbindungen oft der Salpetersäure, welche das Antimon oxydirt und das Oxyd unauflöslich zurückläßt, während die Oxyde der andern Metalle in der Salpetersäure aufgelöst werden. Man erhält indessen bei der Scheidung der Antimonverbindungen durch Salpetersäure kein so genaues Resultat, wie beim Gebrauch derselben Säure zur Trennung des Zinnes von andern Metallen. Das Antimonoxyd ist in Salpetersäure nicht so unlöslich, wie das Zinnoxid, weshalb die vom Antimonoxyd abfiltrirte Flüssigkeit, außer den aufgelösten Oxyden, nicht unbeträchtliche Spuren von Antimonoxyd enthält. Für einen technischen Zweck zwar würde die Analyse der Antimonverbindungen vermittelst Salpetersäure ein hinreichend genaues Resultat geben; aber bei einer wissenschaftlichen Untersuchung der metallischen Verbindungen, welche Antimon enthalten, darf diese Methode nicht angewendet werden. Die beste Methode, dasselbe von andern Metallen zu trennen, ist, die Verbindung in Königswasser aufzulösen, und das aufgelöste Antimon theils durch Schwefelwasserstoffgas, theils durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak von den andern Metallen zu scheiden.

Trennung des Antimons vom Zinne. — Von den Metallen, von denen im Vorhergehenden die Rede gewesen ist, kann das Antimon, oder von den Oxyden dieser Metalle können die Oxyde des Antimons durch Methoden, die weiter unten werden angeführt werden getrennt werden, ausgenommen vom Zinn oder von den Zinnoxiden; denn Zinn und Antimon, so wie Zinnoxid und Antimonoxid, verhalten sich gegen Reagentien, welche beide auflösen oder fällen, sehr ähnlich.

Die Trennung und quantitative Bestimmung derselben geschieht, nach Gay-Lussac (*Annales de Chimie et de Physique*, T. XLVI. p. 222.), auf folgende Weise: Sind beide Metalle in einer Auflösung von Chlorwasserstoff

säure enthalten, und ist das Gewicht beider bekannt, so wird in die Auflösung, nachdem zu derselben ein Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure gesetzt worden ist, wenn sie denselben nicht schon enthielt, ein Blech von reinem Zinn gesetzt, welches das Antimon als ein schwarzes Pulver niederschlägt. Die Fällung geschieht nicht vollständig in der Kälte, oder würde wenigstens sehr viel Zeit erfordern; wenn indessen das Ganze sehr gelinde auf der Kapelle erhitzt wird, so geschieht sie vollständig, wenn man Sorge trägt, in der Flüssigkeit einen Ueberschufs von Säure zu erhalten. Das Antimon wird darauf auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, ausgewaschen, und bei gelinder Hitze so lange getrocknet, bis das Gewicht desselben bestimmt werden kann. Die Menge des Zinnes findet man durch den Verlust.

Hat man eine Legirung von Zinn und Antimon zu untersuchen, so löst man dieselbe, nachdem ihr Gewicht bestimmt worden ist, in Chlorwasserstoffsäure auf, zu welcher man nach und nach kleine Mengen von Salpetersäure setzt. Sind beide Metalle in einer Auflösung enthalten, und kennt man nicht die Menge beider Metalle zusammengenommen, so kann man aus einem bestimmten Theile der Auflösung beide Metalle gemeinschaftlich durch Zink fällen, und in einem andern die Menge des Antimons durch Zinn bestimmen.

Trennung des Antimons vom Quecksilber, Silber, Kupfer, Wismuth, Blei, Cadmium, Kobalt, Zink, Eisen und Mangan; ferner vom Golde und Platin. — Die Oxyde, welche aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden, können grösstentheils von dem Antimon durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak getrennt werden, da alle Schwefelungsstufen des Antimons hierin auflöslich sind. Auf dieselbe Weise können auch die Metalloxyde, welche nur aus neutralen oder alkalischen Auflösungen sich durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefel-

metalle niederschlagen lassen, von den Oxyden des Antimons geschieden werden. Das Verfahren dabei ist folgendes: Die oxydirte oder die metallische Verbindung wird in einem kleinen Kolben durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure aufgelöst; ist sie hierin nicht ganz löslich, wie dies fast immer der Fall ist, so wendet man statt derselben Königswasser an. Die concentrirte Auflösung wird im Kolben mit Ammoniak übersättigt, wodurch fast immer ein sehr starker Niederschlag entsteht, indem fast Alles gefällt wird. Man fügt darauf eine hinlängliche Menge von Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu, und verkorkt den Kolben. Gewöhnlich entsteht dadurch in der Kälte eine voluminöse schwarzbraune Fällung, weil auch zuerst ein sehr großer Theil des gebildeten Schwefelantimons mit den andern unlöslichen Schwefelmetallen sich ausscheidet; aber durch Digestion bei gelinder Wärme wird der Niederschlag immer weniger voluminös und schwarz gefärbt.

Je mehr das Schwefelwasserstoff-Ammoniak freien Schwefel enthält, um so besser geschieht die Trennung, da in diesem Falle das Schwefelantimon weit leichter aufgelöst wird. Es ist daher gut, in dem Schwefelwasserstoff-Ammoniak eine kleine Menge von gepulvertem Schwefel aufzulösen. Wenn kein Mangan, oder Zink, oder Cadmium vorhanden, und der Niederschlag ganz schwarz geworden ist, kann man das Ganze vollständig erkalten lassen und dann filtriren; vorher wird aber noch Wasser hinzugesetzt. Das Filtriren und Aussüßsen muß ohne Unterbrechung hinter einander geschehen; auch darf man zum Aussüßsen kein reines, sondern nur mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak gemischtes Wasser nehmen. Die filtrirte Flüssigkeit enthält alles Antimon als Schwefelantimon aufgelöst; man fällt es daraus durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure, oder durch Essigsäure, womit man vorsichtig die Auflösung schwach sauer macht.

Das so erhaltene Schwefelantimon ist gemengt mit

Schwefel, der bei Zersetzung des überschüssigen Schwefelwasserstoff-Ammoniak sich ausgeschieden hat. Man läßt die Flüssigkeit über dem Niederschlage bei höchst geringer Wärme so lange stehen, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht; dann filtrirt man das Schwefelantimon auf einem gewogenen Filtrum und trocknet es. Nach dem Trocknen wird es gewogen, und nach einer der Methoden, die oben angegeben worden sind, analysirt. — Die durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällten Schwefelmetalle werden mit Salpetersäure, oder mit Königswasser behandelt und nach den Methoden von einander getrennt, die früher angegeben worden sind.

Es ist hierbei zu bemerken, daß es durchaus nothwendig ist, die zu analysirende Verbindung, vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, in Säuren aufzulösen, und die Auflösung mit Ammoniak zu überlittern; dies ist auch dann nöthig, wenn die Verbindung oxydirt ist. Selbst wenn die Substanz sehr fein gepulvert ist, darf man sie nicht unmittelbar mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak übergießen, weil ganz trockne Oxyde sehr unvollständig dadurch in Schwefelmetalle umändert werden.

Die Metalle, welche auf diese Weise vom Antimon getrennt werden können, sind: Mangan, Eisen, Zink, Kobalt, Cadmium, Blei, Wismuth, Kupfer, Silber und Quecksilber. Wenn Quecksilber mit dem Antimon verbunden war, muß man nach dem Zusatze von Schwefelwasserstoff-Ammoniak das Ganze vollständig erkalten und längere Zeit stehen lassen, ehe man es filtriren kann. Was hier im Allgemeinen von den Metallen gesagt ist, gilt auch von den Oxyden derselben. Gold und Platin hingegen können nicht auf diese Weise vom Antimon getrennt werden, da ihre Schwefelmetalle, wie das Schwefelantimon, in Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöslich sind.

Eine andere Methode, metallisches Antimon von den

meisten andern Metallen zu trennen, ist folgende: Man leitet über eine gewogene Quantität der Metalllegirung Chlor, indem man sich dazu eines solchen Apparats bedient, wie S. 183. abgebildet ist. Läßt die Legirung sich pulvern, so wendet man sie im gepulverten Zustand an. Ist dies nicht der Fall, so nimmt man die Stücke der Legirung so klein als man sie erhalten kann. Die Glaskugel *e*, an welche zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet sind, wird zuerst leer, und dann mit der zu untersuchenden Legirung gewogen; hierauf biegt man die eine Glasröhre rechtwinklicht, stellt den Apparat zusammen, und leitet die rechtwinklicht gebogene Glasröhre in die Flasche *k*. Diese ist bis zur Hälfte, oder bis zum dritten Theile ihres Volumens mit einer schwachen Auflösung von Weinsteinsäure, zu welcher man Chlorwasserstoffsäure gesetzt hat, angefüllt. Die Glasröhre steht einige Linien tief unter der Oberfläche der Flüssigkeit. Wenn der Apparat mit Chlorgas angefüllt ist, erwärmt man sehr vorsichtig die Glaskugel. Die Metalle verwandeln sich dadurch in Chlormetalle, von denen das flüchtige Chlorantimon überdestillirt und durch die Flüssigkeit in der Vorlage zersetzt wird. Die Weinsteinsäure und die Chlorwasserstoffsäure verhindern, sobald sie beide in hinreichender Menge vorhanden sind, das Milchichtwerden der Flüssigkeit. Wenn sich nichts Flüchtiges mehr entwickelt, läßt man die Kugel erkalten.

Bei Untersuchungen dieser Art tritt ein Umstand ein, der oft die Analyse sehr ungenau macht. In der Kälte werden die meisten Legirungen des Antimons nicht besonders angegriffen. Wenn man indessen die Verbindung anfängt zu erwärmen, so absorhirt sie mit einem Male so viel Chlorgas, daß sie zu glühen anfängt, und die Flüssigkeit der Vorlage sehr leicht in die Kugel steigen kann. Es ist daher nothwendig, daß, wenn man anfangen will die Legirung zu erhitzen, man vorher die Röhre aus der Flüssigkeit zieht, so daß die Mündung

erselben einige Linien von der Oberfläche der Flüssigkeit entfernt ist. So wie man an einem Stücke der Legung die Feuererscheinung bemerkt, hört man sogleich auf zu erhitzen.

Man schneidet, nach dem Versuche, den größten Theil der rechtwinklicht gebogenen Glasröhre ab, und spült diese vollständig mit Wasser aus, welches man noch in die Flasche *k* thut. Die hierin befindliche Flüssigkeit verdünnt man mit Wasser, und fällt daraus durch Schwefelwasserstoffgas das Antimon als Schwefelantimon. Die in der Glaskugel befindlichen Chlormetalle wägt man, um die Menge derselben zu bestimmen. Man unterläßt es jedoch, wenn Kupfer oder einige andere Metalle in der Legirung enthalten sind, deren Menge nicht aus dem Gewicht der erhaltenen Chlormetalle berechnet werden kann. Das Wägen geschieht entweder so, daß man das Gewicht des Apparates bestimmt, nachdem ein Theil der gebogenen Glasröhre abgeschnitten ist, die Chlormetalle dann in Wasser auflöst, und den leeren Apparat wiederum wägt, oder auch auf die Weise, daß man den abgeschnittenen Theil der Glasröhre, der gut ausgespült und getrocknet worden ist, gemeinschaftlich mit der Glaskugel wägt, wodurch sich das Gewicht der Chlormetalle ergibt, da die Glaskugel schon vorher gewogen ist. Dieses letztere Verfahren ist vorzüglich dann zu beobachten, wenn man Chlormetalle hat, die in Wasser und in Säuren unlöslich sind, wie z. B. Chlorsilber. Die Analyse der Chlormetalle geschieht nach Regeln, die im Vorhergehenden angegeben worden sind. Ist Chlorsilber mit andern Chlormetallen in der Glaskugel enthalten, so behandelt man sie mit Wasser und etwas Säure, wozu man am besten Chlorwasserstoffsäure nehmen kann; dann setzt man viel Wasser hinzu, erwärmt das Ganze, und filtrirt von dem ungelösten Chlorsilber, dessen Menge man bestimmt, die Flüssigkeit ab. Aus dieser fällt man nun nach den früher angeführten Methoden die übrigen Metalle,

und bestimmt ihr Gewicht. — Auf diese angeführte Weise kann das Antimon vom Kobalt, Nickel, Blei, Kupfer, Silber, Platin und Gold getrennt werden. Wenn Blei zugegen ist, darf die Kugel aber nicht zu stark erhitzt werden.

Es ist indessen diese Methode nicht so sehr zu empfehlen, wie die, nach welcher man das Antimon aus Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas fällt, oder es durch einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöst. Die Anwendung dieser Methode ist aber, wie noch weiter unten wird angezeigt werden, ganz vorzüglich und allen übrigen vorzuziehen, wenn Schwefelantimon von andern Schwefelmetallen getrennt werden soll. Die metallischen Legirungen werden aber durch Chlor schwerer zersetzt, als die Schwefelmetalle, und dann findet bei der Analyse vieler Legirungen durch Chlor oft der Fall statt, daß das zurückbleibende Chlormetall, wenn es schmelzbar ist, kleine Antheile der noch unzerlegten Legirung umhüllt, und sie gegen die Einwirkung des Chlorgases schützt, vorzüglich, wenn die Legirung nicht gepulvert werden kann.

Man hat versucht, das Antimon von manchen edlen Metallen, namentlich vom Silber, auf einer Kapelle in der Muffel eines Probierofens abzutreiben, wobei das Antimon sich zu Antimonoxyd oxydirt und als Rauch verflüchtigt, während das Silber zurückbleibt und gewogen wird. Indessen, wenn eine Legirung, die bloß aus Silber und Antimon besteht, auf diese Weise auf einer Kapelle von Knochenasche so lange in der Muffel geglüht wird, bis kein Antimonrauch mehr bemerkbar ist, so erhält man, nach von Bonsdorff (Schweigger's Jahrbuch, Bd. XXXIV. S. 235.), einen Silberregulus, dessen Oberfläche matt und graulich ist, und der ungefähr noch ein Procent Antimon enthält, weshalb er sich auch nicht ganz vollständig in Salpetersäure auflöst. Wenn aber der erhaltene Regulus mit ungefähr dem Fünffachen sei-

nes

es Gewichtes an reinem Blei noch einmal abgetrieben wird, bis das Blinken des Silbers sich zeigt, so ist der haltene Silberregulus frei von Antimon. — Auf ähnliche Weise würde man auch Antimon vom Golde trennen können.

Trennung des Antimons vom Uran, Nickel, Kobalt, Zink, Eisen und Mangan. — Besser noch als vermittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniak kann man in Auflösungen das Antimon von den Oxyden der genannten Metalle trennen, wenn man durch die saure, mit Weinsteinsäure versetzte und darauf mit Wasser verdünnte Auflösung vermittelst eines Stromes von Schwefelwasserstoffgas das Antimon als Schwefelantimon unter den Vorsichtsmaafsregeln fällt, die oben angegeben sind. Aus der von Schwefelantimon abfiltrirten Flüssigkeit kann man inlassen, wegen der Gegenwart der Weinsteinsäure, die aufgelösten Oxyde nicht durch die Fällungsmittel niederschlagen, durch welche sie gewöhnlich gefällt werden; denn die Weinsteinsäure verhindert in den meisten Fällen, wenn sie gehöriger Menge vorhanden ist, die Fällung der Oxyde durch Alkalien. Man mufs daher die Auflösung mit Ammoniak übersättigen, und durch Hinzusetzung von Schwefelwasserstoff-Ammoniak die Oxyde als Schwefelmetalle fällen. Man löst diese auf, und bestimmt aus den Auflösungen die Quantität der Oxyde nach Methoden, die im vorhergehenden angegeben worden sind.

Am schwersten ist es dann, das Nickeloxyd zu bestimmen, weil sich dies nicht gut durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelnickel fällen läfst. Man beobachtet dann entweder die Vorsichtsmaafsregeln, die oben, 129., bei der Fällung des Nickeloxyds als Schwefelnickel gegeben worden sind, oder besser noch, man läfst bei der Trennung des Antimons vom Nickel in der Auflösung, wie bei der Trennung der Antimonoxyde von den Erden und Alkalien, den Zusatz von Weinsteinsäure ort.

Die Trennung des Antimons von den genannten Oxyden, mittelst Fällung durch Schwefelwasserstoffgas aus der sauren Auflösung, ist der durch Auflösung des Schwefelantimons in Schwefelwasserstoff-Ammoniak vorzuziehen.

Trennung der Antimonoxyde von den Erden und Alkalien. — Trennt man durch Schwefelwasserstoffgas das Antimon von Alkalien und Erden, ist es gut, den Zusatz von Weinsteinsäure zur Auflösung wegzulassen, damit diese Säure nicht die Fällung der Erden durch Alkalien verhindere. In einer vom Schwefelantimon abfiltrirten Flüssigkeit, die Weinsteinsäure enthält, kann man daher nur die Baryterde gut bestimmen, weil diese durch Schwefelsäure vollkommen gefällt wird. Thonerde und Talkerde hingegen können durch Alkalien gar nicht daraus niedergeschlagen werden. Wenn man die Oxyde des Antimons von Alkalien und Erden trennen, so thut man daher besser, entweder so viel Chlorwasserstoffsäure zur Auflösung zu setzen, daß es klar wird, oder gleich durch die verdünnte saure Auflösung Schwefelwasserstoffgas strömen zu lassen. Hat man die Auflösung durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure klar gemacht, so kann man, wenn der größte Theil des Antimons als Schwefelantimon gefällt worden ist, eine gehörige Menge von Wasser hinzusetzen, um die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Schwefelantimon zu verhindern, und dann die Fällung durch Schwefelwasserstoffgas weiter fortsetzen.

Bestimmung der Oxyde des Antimons, wenn mehrere derselben zusammen vorkommen. Sind in einer Flüssigkeit mehrere Oxyde des Antimons, deren Mengen bestimmt werden sollen, so ist die Analyse mit Schwierigkeiten verbunden, die kaum zu überwinden sind. Will man aus der Auflösung, nachdem es sauer gemacht worden ist, alles Antimon durch Schwefelwasserstoffgas fällen, um aus den entstehenden Verbindungen des Schwefels mit Antimon Schlüsse auf

erstoffmengen der Oxyde zu machen, so kann dies dann geschehen, wenn in der Auflösung keine Weinsäure enthalten ist. Bei Gegenwart dieser Säure wird B. aus einer Auflösung, die antimonichte Säure enthält, in Schwefelantimon gefällt, das der Antimonsäure analog zusammengesetzt ist.

Es sind auch bis jetzt keine Methoden bekannt, die Quantitäten der verschiedenen Oxyde des Antimons mit Sicherheit zu bestimmen, wenn mehrere derselben in festen Verbindungen enthalten sind. — Ist Antimonsäure mit antimonichter Säure verbunden, so könnte man aus dem Volum von Sauerstoffgas, das durch die Antimonure beim Glühen entwickelt wird, auf die Quantität derselben schließen.

XXXV. Wolfram.

Bestimmung der Wolframsäure. — Wenn in der Auflösung außer Wolframsäure keine feuerbeständige Basen vorhanden sind, so braucht die Auflösung bis zur Trockniß abgedampft und die trockene Masse geglüht zu werden, um die Menge der Wolframsäure, da dieselbe ganz feuerbeständig ist, zu bestimmen. Die Wolframsäure bleibt nach dem Glühen von gelblicher Farbe zurück. Erscheint sie nach starkem Glühen beim Zutritt der Luft grünlich, so ist sie nicht vollkommen rein und enthält kleine Antheile anderer Substanzen. Durch's Glühen können Ammoniak und alle flüchtige Säuren, auch Schwefelsäure, von der Wolframsäure getrennt werden.

Es gelingt nicht, die Wolframsäure aus einer Auflösung, sie mag neutral oder alkalisch sein, auf die Weise zu scheiden, daß man zu derselben einen Ueberschuß von Schwefelwasserstoff-Ammoniak setzt, worin das gebildete Schwefelwolfram sich auflöst. Versetzt man also diese Auflösung mit einer verdünnten Säure, so wird

Eben so wenig kann c
kalischen Auflösungen vollst
ausgeschieden werden. Sie
größtentheils als weißer N
maasse der hinzugesetzten S
und schwer wird, aber sel
zur Trockniß abgedampft,
und mit angesäuertem Wass
alle Wolframsäure vollkom

Trennung der Wol
ramoxyds von andern
wissen Fällen ist die Bestir
vielen Schwierigkeiten verkn
Wolframsäure oder des W
in dem Zustande der Dicht
nicht mit Leichtigkeit zerset
bei der in der Natur unter c
menden Verbindung der Fe
geschlammten Zustande in e
bis Vierfachen ihres Gewich
Natron. Die geschmolzene
gelöst, welches wolframsau

n sind. — Die Wolframsäure selbst kann unter solchen Umständen nur mit Genauigkeit durch den Verlust stimmt werden, da sie nicht aus der Auflösung des wolframsauren Alkali's vollständig durch eine Säure oder durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelwolfram gefällt werden kann. War in der Verbindung, statt Wolframsäure, Wolframoxyd enthalten, so hat sich letzteres durch's Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zu Wolframsäure oxydirt.

Waren die Oxyde, mit welchen die Wolframsäure oder das Wolframoxyd verbunden war, nicht vollkommen unlöslich in einer Auflösung von kohlensaurem Alkali, so werden die meisten derselben als Schwefelwolfram gefällt, wenn zu der alkalischen Auflösung der Wolframsäure Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzugefügt wird. Man filtrirt diese, süßt sie vollkommen mit Wasser aus, und versetzt sie mit etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak, und behandelt sie darauf, um sie in Oxyde zu verwandeln, nach Methoden, die im Vorhergehenden umständlich angegeben sind.

Statt des kohlensauren Alkali's kann man zur Zersetzung dieser Verbindung sich des zweifach schwefelsauren Kali's bedienen. Man mengt einen Theil der geklammerten zu untersuchenden Verbindung mit vier bis auf Theilen von gepulvertem zweifach schwefelsauren Kali in einem Platintiegel, und erhitzt darauf das Gemenge langsam, bis dafs es bei der Rothglühhitze klar erstet. Das Erhitzen kann in einem grofsen Platintiegel durch die Hitze der Spirituslampe bewerkstelligt werden. Die geschmolzene Masse wird darauf mit Wasser übergossen, wodurch die Oxyde, die mit der Wolframsäure verbunden waren, aufgelöst werden, die Wolframsäure selbst aber, in Verbindung mit Schwefelsäure und Kali, zurückbleibt. Man setzt darauf zu dem Ganzen, ohne die unlösliche wolframsaure Verbindung abzutrennen, Ammoniak im Ueberschusse, wodurch letztere

sich auflöst, während indessen die Metalloxyde der Verbindung gefällt werden, wenn sie in Ammoniak nicht auflöslich sind. Man fügt dann zu dem Ganzen Schwefelwasserstoff-Ammoniak im Ueberschusse, wodurch die Wolframsäure als Schwefelwolfram aufgelöst wird, und die Oxyde in Schwefelmetalle verwandelt werden, die in Schwefelwasserstoff-Ammoniak unlöslich sind. Sie werden filtrirt und mit Wasser ausgesüßt, zu welchem Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzugefügt worden ist. Die Wolframsäure wird durch den Verlust bestimmt.

Ist hingegen eine Verbindung der Wolframsäure mit Metalloxyden durch Chlorwasserstoffsäure, oder eine andere Säure, zersetzbar, so lassen sich alle Bestandtheile der Verbindung bestimmen. Man digerirt die fein geschlämmte Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure. Die Wolframsäure scheidet sich größtentheils ab, während sich die andern Oxyde in der Säure auflösen. Wenn die Wolframsäure vollkommen gelblich mit ihrer eigenthümlichen Farbe erscheint, ist die Zersetzung beendet. Man filtrirt sie ab, süßt sie aus, glüht sie und bestimmt sie ihrem Gewichte nach. In der Auflösung sind die Oxyde, so wie eine kleine Menge Wolframsäure aufgelöst. Man macht sie ammoniakalisch, und verwandelt durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak die Oxyde in Schwefelmetalle, welche sich abscheiden, während das Schwefelwolfram aufgelöst bleibt. Die Schwefelmetalle süßt man mit Wasser aus, das mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak versetzt ist, und verwandelt sie nach bekannten Methoden in Oxyde. Die Auflösung, welche das Schwefelwolfram enthält, wird bis zur Trockniss abgedampft und die trockene Masse beim Zutritt der Luft geglüht, wodurch sie sich in Wolframsäure verwandelt. Die auf diese Weise erhaltene kleine Menge der Wolframsäure mit der zuerst erhaltenen machen die ganze Menge der in der Verbindung enthaltenen Wolframsäure aus.

War in der Verbindung Wolframoxyd, so wird dies, wenn die Digestion mit Chlorwasserstoffsäure nicht beim

gänzlichen Ausschluss der Luft geschieht, leicht in Wolframsäure verwandelt.

Die meisten der in der Natur vorkommenden Verbindungen, welche Wolframsäure oder Wolframoxyd enthalten, auch der Wolfram lassen sich in fein geschlammten Zustände durch Digestion mit Säure, obgleich bisweilen langsam, zersetzen. Will man in diesen Verbindungen alle Bestandtheile, auch die Wolframsäure bestimmen, so kann dies nur geschehen, wenn man sie mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Man zieht es indessen oft vor, nur die Basen genau unmittelbar, und die Wolframsäure durch den Verlust zu bestimmen. In diesem Falle ist es vorzuziehen, die Verbindungen durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali aufzuschließen. Bei Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser bleiben die Oxyde vollständig ungelöst zurück und können am genauesten bestimmt werden.

Sollte eine in der Natur vorkommende wolframsaure Verbindung sehr kleine Mengen von Kieselsäure enthalten, so bleiben diese nach der Zersetzung mittelst einer Säure zurück, wenn man die durch die Säure aufgelösten Oxyde von der ungelösten Wolframsäure trennt, und letztere dann in Ammoniak löst. Die Kieselsäure kann dann filtrirt und ihrer Menge nach bestimmt werden.

Man sieht leicht ein, dass durch diese Methoden nur die Metalloxyde von der Wolframsäure getrennt werden können, deren Schwefelmetalle in Schwefelwasserstoff-Ammoniak unauflöslich sind, also die Oxyde des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Urans, des Wismuths, des Bleies, des Cadmiums, des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans. Die Trennung der Wolframsäure von Oxyden, deren Schwefelmetalle in Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöslich sind, namentlich vom Zinnoxid, ist mit Schwierigkeiten verbunden, die noch nicht ganz gehoben worden sind.

Viele Metalloxyde können von der Wolframsäure

nach der Digestion, mittelst Chlorwasserstoffsäure, auf die Weise getrennt werden, daß man die durch die Säure zersetzte Verbindung bis nahe zur Trockniß abrauchet, und dann dieselbe mit Alkohol behandelt. Dieser löst die darin löslichen Chlormetalle auf und läßt die Wolframsäure ungelöst zurück. Man kann diese in Ammoniak auflösen, wobei oft eine kleine Menge kiesel-säurehaltige Wolframsäure ungelöst zurückbleibt. Die ammoniakalische Auflösung der Wolframsäure wird bis zur Trockniß abgedampft und die trockene Masse gegläht. Es bleibt reine Wolframsäure zurück, die ihren Gewichte nach bestimmt wird. Die Chlormetalle werden, nach vorsichtiger Abdampfung des Alkohols, nach Methoden, die im Vorhergehenden angegeben sind, in Oxyde verwandelt.

Trennung der Wolframsäure von den Erden. — Die Trennung der Wolframsäure von den Erden, welche, wie z. B. Thonerde, durch Ammoniak vollständig gefällt werden können, geschieht auf die Weise, daß man, nach Zersetzung der Verbindung durch eine Säure, die zersetzte Masse mit Ammoniak behandelt, wo durch die Wolframsäure aufgelöst, die Erde hingegen gefällt wird. Es ist indessen nicht wahrscheinlich, daß auf diese Weise die Thonerde vollständig von der Wolframsäure geschieden werden kann.

Die Trennung der Wolframsäure von der Kalkerde, Strontianerde und Baryterde kann auf die Weise leicht bewerkstelligt werden, daß man, nach Zersetzung der Verbindung durch eine Säure, die zersetzte Masse längere Zeit mit einem Ueberschuß einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron digerirt und das Ganze bis zum Kochen bringt, wodurch die Erden im kohlensauren Zustande gefällt werden, während die Wolframsäure in der alkalischen Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Enthielt die Verbindung eine kleine Menge von Kieselsäure, so ist es gut, die durch eine Säure zersetzte Verbindun-

it einem Ueberschusse von Ammoniak zu behandeln, wodurch alles, bis auf die Kieselsäure, aufgelöst wird, die schnell filtrirt werden muß, damit sie nicht durch kohlen-saure Erde verunreinigt werde.

Läfst sich die Verbindung der Wolframsäure durch eine Säure schwer zersetzen, so kann man sie im fein gepulverten Zustande mit dem drei- oder vierfachen Gewicht von kohlen-saurem Kali oder Natron in einem Platintiegel schmelzen. Wird darauf die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so bleibt die Erde im kohlen-sauren Zustand ungelöst zurück, während das Wasser wolframsaures und überschüssiges kohlen-saures Alkali auflöst. Diese Methode ist auch bei leichter sich zersetzenden Verbindungen der ersteren vorzuziehen, nur können dann kleine Einmengungen von Kieselsäure schwieriger ausgeschieden und bestimmt werden.

Die Verbindungen der Wolframsäure mit einigen wenigen alkalischen Erden, namentlich die mit der Kalkerde, welche unter dem Namen Schwerstein in der Natur vorkommt, können auch auf ähnliche Weise von einander geschieden werden, wie mehrere Metalloxyde von der Wolframsäure (S. 280.). Man digerirt die fein gepulverte Verbindung mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, oder auch mit Salpetersäure, raucht die zersetzte Masse beinahe bis zur Trockniss ab, und behandelt diese mit Alkohol, welcher das Chlorcalcium oder die salpetersaure Kalkerde auflöst, aus welcher Auflösung die Kalkerde durch Schwefelsäure gefällt werden kann, worauf die schwefelsaure Kalkerde mit Alkohol ausgesüßt wird. Ungelöst im Alkohol bleibt die Wolframsäure.

Trennung der Wolframsäure und des Wolframoxyds von den Alkalien. — Diese ist mit den größten Schwierigkeiten verbunden. Es ist schon oben, S. 276., angeführt worden, daß aus den Auflösungen der wolframsauren Alkalien die Wolframsäure nicht vollkommen ausgeschieden werden kann. Bisweilen glückt es,

Auflösung macht man ammoniakalisch, und digerirt sie mit einem Ueberschusse von Schwefelwasserstoff-Ammoniak. Die hierdurch niedergeschlagenen Schwefelmetalle filtrirt man von der Auflösung des Schwefelmolybdän und fällt dieses aus der filtrirten Flüssigkeit durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure.

Es ist gut, diese Methode gleichfalls anzuwenden, wenn auch das Molybdän mit solchen Metalloxyden verbunden ist, die aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas sich nicht fällen lassen, weil die Molybdänsäure durch Schwefelwasserstoffgas in einer sauren Auflösung nur langsam und schwierig vollständig in braunes Schwefelmolybdän verwandelt wird.

Ist die Verbindung der Molybdänsäure mit einem Metalloxyde durch Säuren schwer zu zersetzen, so kann man sie mit kohlensaurem Kali oder Natron, oder auch mit zweifach schwefelsaurem Kali, auf ähnliche Weise wie die wolframsauren Verbindungen, schmelzen, um sie zu zersetzen. Im ersteren Falle bleiben bei der Behandlung mit Wasser die Oxyde ungelöst, wenn sie in einer Auflösung von kohlensaurem Alkali unlöslich sind, während molybdänsaures und überschüssiges kohlensaures Alkali aufgelöst wird. Bei der Behandlung der mit zweifach schwefelsaurem Kali geschmolzenen Masse mit Wasser wird in den meisten Fällen dieselbe ganz aufgelöst.

Die Trennung der Molybdänsäure von Oxyden, deren Schwefelmetalle in einem Ueberschusse von Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöslich sind, ist mit Schwierigkeiten verbunden, die noch nicht gehoben worden sind.

Trennung der Molybdänsäure von den Erden und Alkalien. — Wenn Molybdänsäure mit einem Alkali oder einer Erde verbunden ist, so kann man zuerst die Auflösung mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak behandeln, durch einen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure Schwefelmolybdän daraus abscheiden, und in der abfiltrirten Flüssigkeit das Alkali oder die Erde bestimmen. Man

kann aber auch das Salz durch Salpetersäure zersetzen und wieder bis zur Trocknifs abdampfen; die Molybdänsäure wird dadurch abgeschieden und bleibt bei der Behandlung mit Wasser ungelöst zurück, während das salpetersaure Alkali oder die salpetersaure Erde sich hierin auflöst. Die Trennung der Molybdänsäure von der Kalkerde, Strontianerde und Baryterde kann auch auf die Weise geschehen, daß man die durch eine Säure zersetzte Verbindung mit einem Ueberschusse einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron längere Zeit digerirt, wodurch die Erde im kohlen-sauren Zustande ausgeschieden wird, während die Molybdänsäure in der alkalischen Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Besser ist es vielleicht, die Verbindung mit einem Ueberschusse von kohlen-saurem Alkali zu schmelzen und die geschmolzene Masse mit Wasser zu behandeln, wobei die kohlen-saure Erde besser ungelöst zurückbleibt, während molybdän-saures Alkali sich auflöst.

XXXVII. Vanadin.

Bestimmung des Vanadins und der Oxyde desselben. — In den Oxyden des Vanadins, sowohl in dem Vanadinoxyd, als auch in der Vanadinsäure und in den Verbindungen beider, bestimmt man, nach Berzelius, die Menge des Vanadins auf die Weise, daß man dieselben durch Glühen in Wasserstoffgas zu Vanadinsuboxyd reducirt; aus der Menge desselben berechnet man die des Vanadins.

Ist Vanadinsäure in einer Flüssigkeit aufgelöst, so kann die Menge derselben durch Abdampfen erhalten werden. Sind in der Auflösung flüchtige Säuren, oder auch Ammoniak, so verflüchtigen sich diese beim Glühen der abgedampften Masse an der Luft; die Vanadinsäure bleibt zurück und kann ihrer Menge nach bestimmt werden. Es ist nöthig, daß man hierbei im Anfange eine

sehr geringe Hitze giebt, die nicht bis zum Glühen gehen darf, und die Masse umrührt, wenn Ammoniak dabei ist, weil sonst etwas Vanadinsäure zu Vanadinoyd reducirt wird.

Trennung der Vanadinsäure von Metalloxyden. — Die Trennung der Vanadinsäure von den Oxyden, deren Schwefelmetalle in einem Ueberschusse von Schwefelwasserstoff-Ammoniak unlöslich sind, könnte durch dieses Reagens auf die Weise geschehen, wie die Trennung der Antimonoxyde, der Wolfram- und Molybdänsäure, so wie anderer Oxyde, die saurer Natur sind, von jenen Oxyden. Das im überschüssigen Schwefelwasserstoff-Ammoniak aufgelöste und durch eine Säure gefällte Schwefelvanadin müßte dann beim Zutritt der Luft so lange geröstet werden, bis es sich vollständig in Vanadinsäure verwandelt hätte.

Trennung der Vanadinsäure vom Bleioxyd. — Das Bleioxyd, das mit der Vanadinsäure verbunden in der Natur vorkommt, kann von derselben, nach Berzelius, nicht durch Kochen mit kohlensaurem Alkali getrennt werden. Ist daher Arseniksäure oder Phosphorsäure zugleich noch mit dem Bleioxyd verbunden, so können diese vermittelt einer Auflösung von kohlensaurem Natron vom vanadinsauren Bleioxyd getrennt werden, indem man dieselbe mit der fein gepulverten Verbindung kocht und mehrere Male damit bis zur Trockniss verdunstet. Wasser löst dann, neben überschüssigem kohlensauren Natron, phosphorsaures und arseniksaures Natron auf, während vanadinsaures und kohlensaures Bleioxyd ungelöst zurückbleiben. Auch wenn die Verbindung Chlorblei enthält, so löst das Wasser dann Chlornatrium auf.

Auch die Schwefelsäure kann nicht vollständig die Vanadinsäure vom Bleioxyd trennen, selbst wenn die Verbindung vorher in verdünnter Salpetersäure aufgelöst worden ist. Die vollständige Trennung wird erst auf die

Weise bewirkt, daß man die Verbindung der Vanadinsäure mit dem Bleioxyd mit zweifach schwefelsaurem Kali schmilzt. Nach Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser bleibt dann schwefelsaures Bleioxyd ungelöst zurück, während vanadinsaures und überschüssiges zweifach schwefelsaures Kali aufgelöst werden.

Enthält das vanadinsaure Bleioxyd noch Chlorblei, so löst man die Verbindung in verdünnter Salpetersäure auf, und fällt aus der Auflösung durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd Chlorsilber, dessen Menge man bestimmt. Nach dem Filtriren wird der Ueberschuß des hinzugesetzten Silberoxydes durch Chlorwasserstoffsäure niedergeschlagen, sodann die abfiltrirte Flüssigkeit abgeraucht, zuletzt mit Schwefelsäure gemengt und erhitzt, um alle Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure zu verjagen, worauf man schwefelsaures Kali hinzusetzt, die Masse in einem Platintiegel schmilzt, und die geschmolzene Masse so behandelt, wie es so eben angegeben wurde.

Trennung der Vanadinsäure von der Baryterde. — Man kann die Baryterde von der Vanadinsäure nicht auf die Weise trennen, daß man die Verbindung mit Schwefelsäure behandelt, auch nicht, wenn man Chlorwasserstoffsäure hinzusetzt, oder auch die Vanadinsäure durch Alkohol zersetzt. In allen Fällen erhält man eine schwefelsaure Baryterde, die nach dem Glühen gelb wird und Vanadinsäure enthält.

Man kann die Baryterde von der Vanadinsäure nur auf die Weise trennen, wie auch das Bleioxyd von derselben geschieden wird, nämlich durch Schmelzen der Verbindung mit zweifach schwefelsaurem Kali in einem Platintiegel, und Behandlung der geschmolzenen Masse mit heißem Wasser, wobei reine schwefelsaure Baryterde zurückbleibt.

Trennung der Vanadinsäure von den feuerbeständigen Alkalien. — Diese Trennung ist, nach Berzelius, schwer; man kann beinahe auf keine Weise

zu waschen, zu welchem man
hat, in welchem derselbe unan-
erhält doch eine Spur von V
Flüssigkeit. Diese wird abged
Masse bis zur Verjagung des O
geglüht, worauf das Alkali als C

XXXVIII.

Bestimmung des Chro
Auflösung das Chrom als grün
so schlägt man es daraus am
nieder. Es wird dadurch als F
dieses, trocknet, glüht und w
Chromoxyds muß man einige
wird es bis zu einem gewissen
eine plötzliche Feuererscheinun
derung etwas verloren gehen k
Oxyds bedeutend ist. Es ist
oxyd in einem Platintiegel, der
geschlossen ist, zu glühen. Durc
in Säuren unauflöslich. — Es ist

puren von Chromoxyd, und ist selbst durch dieselben noch schwach gefärbt.

Bestimmung der Chromsäure. — Ist in einer Flüssigkeit das Chrom als Chromsäure enthalten, so kann man, wenn die Auflösung neutral ist, eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde, oder wenn sie etwas sauer ist, von salpetersaurem Bleioxyd hinzusetzen, wodurch chromsaure Baryterde, oder chromsaures Bleioxyd, von denen letzteres in sehr verdünnten sauren Auflösungen unauflöslich ist, gefällt wird. Aus dem Gewichte der geglähten Niederschläge kann die Menge der Chromsäure berechnet werden. Auch kann die Fällung der Chromsäure durch eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul geschehen, nachdem vorher die Auflösung neutralisirt worden ist. Das erhaltene chromsaure Quecksilberoxydul wird in einem Platintiegel gegläht, wodurch grünes Chromoxyd zurückbleibt, aus dessen Menge man die der Chromsäure berechnet.

Man erhält indessen ein genaueres Resultat, wenn man schon in der Auflösung die Chromsäure in Chromoxyd verwandelt, und aus dem Gewichte desselben die Menge der Chromsäure berechnet. Die Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd geschieht am besten durch Chlorwasserstoffsäure. Die chromsaure Flüssigkeit wird, wenn sie verdünnt ist, etwas concentrirt und mit einem Ueberschusse von Chlorwasserstoffsäure versetzt; beim Kochen verwandelt sie sich dann in Chromoxyd, das in der chlorwasserstoffsäuren Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Chlor wird hierbei frei und entweicht. Dies geschieht indessen außerordentlich langsam und unvollständig. Die Reduction wird indessen sehr beschleunigt, und geschieht vollständig, wenn man Alkohol hinzusetzt, weshalb man denselben immer anwenden muß. Bei Anwendung von Alkohol entwickelt sich Chloräther. Man verdampft den hinzugesetzten Alkohol bei gelinder Hitze, und fällt dann das Chromoxyd durch Ammoniak.

Man kann auch durch eine chromsaure Flüssigkeit um in ihr die Chromsäure in Chromoxyd zu verwandeln Schwefelwasserstoffgas streichen lassen; das Chromoxyd bleibt aufgelöst, wenn zu der Flüssigkeit eine freie Säure hinzugesetzt worden ist. Es bildet sich hierbei Schwefelsäure, und es scheidet sich eine geringe Menge von Schwefel aus, den man abfiltrirt, nachdem man durch Erwärmen den aufgelösten Schwefelwasserstoff verjagt hat. Darauf fällt man aus der abfiltrirten Flüssigkeit das Chromoxyd durch Ammoniak. Die Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd mittelst Schwefelwasserstoffgas ist daher besonders anwendbar, wenn die chromsaure Flüssigkeit sehr verdünnt ist. Es ist nöthig, die Flüssigkeit, nachdem man Schwefelwasserstoffgas durch dieselbe hat durchströmen lassen, und sie damit vollständig gesättigt ist, etwas zu erwärmen, oder längere Zeit stehen zu lassen, wodurch sich der Schwefel gut abscheidet.

Der Zusatz einer freien Säure zu einer chromsauren Flüssigkeit, wenn in derselben, mittelst Schwefelwasserstoffgas, die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt werden soll, ist durchaus nothwendig. Selbst eine Auflösung von reiner Chromsäure in Wasser wird durch Schwefelwasserstoffgas nicht vollständig zu Chromoxyd reducirt; dies geschieht aber sehr leicht, wenn vorher Chlorwasserstoffsäure, oder eine andere Säure hinzugefügt worden war.

Von andern Substanzen läßt sich das Chromoxyd und die Chromsäure oft nur mit einigen Schwierigkeiten trennen, da beide weder durch Schwefelwasserstoffgas angesäuert, noch durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak aus neutralen Auflösungen als Schwefelchrom niedergeschlagen werden können.

Trennung des Chromoxyds und der Chromsäure von den Oxyden des Antimons, des Zinns, des Goldes, des Platins, des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des

es und des Cadmiums. — Das Chromoxyd und Chromsäure können von den Oxyden, die aus einer Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas sich fällen leicht getrennt werden. Das Chromoxyd erleidet Schwefelwasserstoffgas keine Einwirkung, und die Säure wird dadurch in Chromoxyd verwandelt, wenn der sauren Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Es ist in dem Falle nicht gut möglich, die Menge der in der Lösung enthaltenen Metalloxyde aus dem Gewichte der freien Schwefelmetalle zu berechnen, da letztere weiter Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd, mit Schwefel gemengt, gefällt werden.

Vom Bleioxyd kann das Chromoxyd auch noch auf eine Weise sehr gut getrennt werden, daß man beide durch Chlorwasserstoffsäure in Chlormetalle verwandelt, und diese dann mit Alkohol behandelt. Das Blei bleibt vom starken Alkohol ungelöst, während Chromchlorür sich darin auflöst, und aus dieser Auflösung durch Ammoniak als Chromoxyd niedergeschlagen werden kann: doch muß vorher der Alkohol durch gelindes Erwärmen verjagt werden.

Wenn Bleioxyd mit einer sehr geringen Menge von Chromoxyd verbunden, so kann die Trennung beider auf die Weise bewerkstelligt werden, daß man die Mischung mit concentrirter oder mit verdünnter Schwefelsäure behandelt; in letzterem Falle muß das Ganze so bei gelinder Hitze abgedampft werden, bis das Chromoxyd sich mit Schwefelsäure verbunden, das schwere Bleioxyd sich ausgeschieden, und das schwefel-Chromoxyd sich aufgelöst hat. Man setzt nun Alkohol hinzu, in welchem das schwefelsaure Bleioxyd vollständig unlöslich ist, das schwefelsaure Chromoxyd aber auflösen kann, besonders wenn die Menge desselben sehr bedeutend ist. Das schwefelsaure Bleioxyd mit Alkohol ausgestüßt, und aus der alkoholischen Lösung nach Zusatz von Wasser und Abdampfung der

größten Menge des Alkohols, das Chromoxyd durch Ammoniak gefällt. — Diese Methode gelingt indessen nicht, wenn das schwefelsaure Chromoxyd zu stark erhitzt, oder gar bis zum anfangenden Glühen gebracht worden war. Es ist dann in Alkohol unlöslich geworden, und selbst vom Wasser wird es gar nicht, oder erst nach sehr langer Einwirkung aufgelöst.

Ist Chromsäure mit Bleioxyd verbunden, so erwärmt man die Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure und starkem Alkohol, wodurch die Chromsäure, unter Entwicklung von Chloräther, in Chromoxyd verwandelt wird; dieses bleibt in der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, während das Chlorblei sich in der spirituösen Flüssigkeit nicht auflöst. Man filtrirt das Chlorblei auf einem gewogenen Filtrum und süßt es mit Alkohol aus, dann wird es getrocknet und nach dem Trocknen gewogen. Aus dem Gewichte desselben berechnet man dann die Menge des Bleioxyds. Man kann auch das Chlorblei in schwefelsaures Bleioxyd verwandeln, und so die Menge des Bleioxyds bestimmen.

Auf diese Weise wird sowohl das chromsaure Bleioxyd, welches im Handel vorkommt, als auch das, welches sich in der Natur, unter dem Namen: Rothbleierz findet, sehr leicht untersucht. Bei der Analyse des im Handel vorkommenden chromsauren Bleioxyds bleibt bei dieser Behandlung die mit demselben gemengt gewesenen Stoffe, wie schwefelsaure Kalkerde und schwefelsaure Baryterde, mit dem Chlorblei ungelöst zurück. Bei der Analyse des Rothbleierzes ist es nöthig, die Verbindung vorher fein zu schlämmen, weil sie sonst nicht vollständig, oder erst nach längerer Einwirkung, durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt wird.

Silberoxyd kann in sauren Auflösungen, außer durch Behandlung derselben mit Schwefelwasserstoffgas, besser noch durch Chlorwasserstoffsäure von den Oxyden des Chroms getrennt werden.

Trennung des Chromoxyds und der Chrome von den Oxyden des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans. Die Trennung des Chromoxyds und der Chromsäure von diesen Oxyden ist mit Schwierigkeiten verbunden. Bei denjenigen dieser Oxyde, die im Ueberschusse von Ammoniak auflöslich sind, wie z. B. vom Zinkoxyd, könnte wohl das Chromoxyd durch dieses Alkali trennen, ist es unwahrscheinlich, daß die Scheidung auf diese Weise vollständig geschieht.

Die meisten von diesen Oxyden, namentlich das Eisenoxyd und Eisenoxydul, kann man auf eine ähnliche Weise vom Chromoxyd trennen, wie die Zirconerde und Titansäure von den Eisenoxyden getrennt werden (S. und S. 252.). Man setzt nämlich zu der Auflösung eine hinreichende Menge Weinsteinsäure, wodurch verändert wird, daß bei der Uebersättigung mit Ammoniak sich weder Chromoxyd, noch die Oxyde des Eisens niederschlagen. Darauf versetzt man die klare ammoniakalische Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, durch Schwefeleisen gefällt wird, während das Chromoxyd durch das Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht verändert wird und aufgelöst bleibt. Man läßt das Schwefeleisen an einem etwas erwärmten Orte sich vollständig absetzen, filtrirt es dann, und süßt es mit Wasser aus, zu welchem etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt worden ist. Nach dem Aussüßen verwandelt man es auf die Weise, wie es S. 77. gezeigt worden ist, in Eisenoxyd. In der vom Schwefeleisen abfiltrirten Flüssigkeit wird das Chromoxyd bestimmt; dies kann nur auf die Weise geschehen, daß man die Auflösung bis zur Trockne abdampft, und die trockene Masse in einer tarirten Platinschale so lange beim Zutritt der Luft glüht, bis bloß Chromoxyd zurückgeblieben ist. Man bewirkt dies, wie schon S. 86. gezeigt worden ist, am besten, wenn die Platinschale in die Muffel eines Probierofens setzt,

weil bei einer andern Hitze es schwer ist, die Kohle der Weinsteinsäure vollständig zu verbrennen. War die Weinsteinsäure rein, so ist es auch das erhaltene Chromoxyd; war sie aber durch Kalkerde verunreinigt, was bei der im Handel vorkommenden Weinsteinsäure bisweilen der Fall zu sein pflegt, so ist die ganze Menge dieser Erde bei dem Chromoxyde zurückgeblieben.

Es können auf eine noch andere Weise Eisenoxyd und Eisenoxydul, so wie auch andere Metalloxyde, welche durch eine Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron nicht vollständig aufgelöst werden können, von Chromoxyde getrennt werden. Man schmilzt nämlich die Verbindung dieser Oxyde mit einem Uebermaasse von kohlensaurem Kali in einem Platintiegel. Das Chromoxyd wird dann eben so, wie die Oxyde des Mangans durch den Zutritt der Luft höher oxydirt, und es bildet sich chromsaures Kali. Wenn der Tiegel erkaltet ist, behandelt man die geglühte Masse mit Wasser, wäscht das chromsaure Kali, so wie das überschüssig hinzugesetzte kohlensaure Kali sich auflösen, während Eisenoxyd ungelöst zurückbleibt und auf einem Filtrum gesammelt wird. Wenn nur Eisenoxydul in der Verbindung vorhanden war, so oxydirt sich dasselbe während des Schmelzens und bleibt als Eisenoxyd ungelöst zurück. Die filtrirte Flüssigkeit macht man vorsichtig durch Chlorwasserstoffsäure sauer, und kocht sie, nach einem Zusatz von Alkohol, so lange, bis die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt ist; dies fällt man dann durch Ammoniak. — Das Eisenoxyd wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und aus der Auflösung ebenfalls durch Ammoniak gefällt.

In den wenigsten Fällen indessen wird durch Glühen mit kohlensaurem Alkali die Verbindung des Chromoxyds gehörig zersetzt; gewöhnlich wird nur ein sehr kleiner Theil in Chromsäure verwandelt. Die Oxydation des Chromoxyds zu Chromsäure geschieht weit leichter

wenn man die Verbindung mit einem Gemenge von kohlen-saurem Alkali und Kalihydrat schmilzt. Am sichersten und vollständigsten indessen oxydirt sich das Chromoxyd in den meisten Fällen, wenn die Verbindung mit einem Gemenge von kohlen-saurem und salpetersaurem Alkali so lange geschmolzen wird, bis daß der größte Theil des letzteren zersetzt ist. Es kann dies in einem Platintiegel geschehen. Man behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser, und verfährt wie es so eben gezeigt worden ist.

Es ist besser salpetersaures Kali als chlo-saures Kali anzuwenden. Letzteres wird zu schnell durch die Hitze zersetzt, um vollständig das Chromoxyd zu Chromsäure zu oxydiren, selbst wenn man es auch nach und nach während des Glühens auf die geschmolzene Masse bringt.

Verbindungen des Chromoxyds mit den Oxyden des Kobalts, des Nickels und des Zinks können eben so zersetzt werden. Die Zersetzung geschieht um so vollständiger, je feiner die angewandte Verbindung war.

Die Verbindung aus Chromoxyd mit Eisenoxydul indessen, welche in der Natur unter dem Namen von Chromeisenstein vorkommt, ist so schwer zersetzbar, daß sie, selbst im sehr fein geschlammten Zustande, fast gar nicht durch Schmelzen mit kohlen-saurem Alkali zerlegt wird. Selbst wenn eine Mengung von kohlen-saurem Alkali mit Kalihydrat oder salpetersaurem Kali zum Schmelzen angewandt wird, so muß das Schmelzen lange fortgesetzt werden, ehe eine sehr bedeutende Menge des Chromeisensteins zersetzt wird. Nach dem Schmelzen behandelt man die Masse mit Wasser, wodurch das gebildete chromsaure Kali und das überschüssige kohlen-saure Alkali und das Kalihydrat, so wie das noch nicht zersetzte salpetersaure Kali aufgelöst wird. Das ungelöst zurückbleibende, durch Filtration getrennte Eisenoxyd löst man, nachdem es ausgestüfst worden ist, in Chlorwasserstoffsäure auf; es enthält gewöhnlich noch eine gewisse Menge von nicht zerlegtem Chromeisenstein, selbst

säure von der Kalkerde, der Strontianerde und der Baryterde. — Ist das Chromoxyd mit diesen Erden in sauren Auflösungen enthalten, so kann dasselbe von ihnen nicht auf die Weise getrennt werden, wie man das Eisenoxyd von ihnen scheidet (S. 89.). Fällt man aus der Auflösung das Chromoxyd durch Ammoniak, so enthält die Fällung, auch bei vorsichtiger Vermeidung des Zutritts der atmosphärischen Luft, eine nicht unbedeutende Menge der alkalischen Erde, welche verbunden mit Chromoxyd, und nicht als kohlensaure Erde, gefällt wird, denn die Fällung braust nicht mit Säuren.

Baryterde trennt man daher vom Chromoxyd aus Auflösungen mittelst Schwefelsäure. Kalkerde hingegen kann man wohl, wenn sie mit einer sehr kleinen Menge von Chromoxyd verbunden ist, auf die Weise scheiden, daß man die Verbindung mit Schwefelsäure zersetzt, und darauf Alkohol hinzufügt, wodurch schwefelsaure Kalkerde ungelöst bleibt, während das schwefelsaure Chromoxyd gelöst wird. Man muß sich indessen hüten, nach Behandlung mit Schwefelsäure die Masse zu stark zu erhitzen, oder gar die überschüssige Schwefelsäure vollständig zu verjagen, wodurch das schwefelsaure Chromoxyd nicht nur im Alkohol, den man hinzusetzt, unlöslich ist, sondern beinahe auch im Wasser.

Ist hingegen Kalkerde mit einer größeren Menge von Chromoxyd verbunden, so ist es weit besser, daß man die Verbindung mit dem Dreifachen ihres Gewichts mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali schmilzt. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, welches die Kalkerde als kohlensaure Kalkerde ungelöst zurückläßt, während sich chromsaures Alkali auflöst, in welcher Auflösung die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt, und dieses durch Ammoniak gefällt werden kann.

Strontianerde kann vom Chromoxyd in Auflösungen durch Schwefelsäure wie Baryterde vom Chromoxyd ge-

trennt werden; besser indessen bewirkt man die Trennung auf die Weise, wie man die Kalkerde vom Chromoxyd scheidet.

Hat man eine Verbindung von Chromsäure mit einer von jenen Erden zu untersuchen, so schmilzt man sie mit kohlensaurem Alkali, und behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser, welches die Erde im kohlensauren Zustand ungelöst zurückläßt. — Die Baryterde kann man in ihrer Verbindung mit Chromsäure von letzterer auf die Weise trennen, daß man die Verbindung im fein gepulverten Zustande mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol behandelt, wodurch die Chromsäure sich in Chromoxyd verwandelt, das in der Chlorwasserstoffsäure mit der Baryterde aufgelöst bleibt. Letztere wird aus dieser durch Schwefelsäure gefällt, worauf man das Chromoxyd durch Ammoniak niederschlägt.

Waren die chromsauren Erden mit schwefelsauren Erden verunreinigt oder verbunden, und behandelt man die Verbindung auf die so eben angeführte Weise mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol, so bleiben die schwefelsauren Erden in der alkoholischen Flüssigkeit ungelöst zurück.

Trennung des Chromoxyds und der Chromsäure von den Alkalien. — Das Chromoxyd trennt man von den Alkalien, wie das Eisenoxyd von ihnen, mittelst Ammoniak (S. 90.). Die Verbindungen der Chromsäure mit den Alkalien werden auf die Weise am besten analysirt, daß man in ihrer concentrirten wässrigen Auflösung die Chromsäure durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol in Chromoxyd verwandelt, dieses nach Verdampfung des Alkohols durch Ammoniak fällt, und in der davon abfiltrirten Flüssigkeit das Alkali als Chlormetall bestimmt.

Bestimmung der Mengen von Chromoxyd und Chromsäure, wenn beide zusammen vorkommen. — Hat man Chromsäure von Chromoxyd zu

trennen, und sind beide im aufgelösten Zustande, so setzt man, nach Maus (Poggendorff's Annalen, Bd. IX S. 127.), zu der Flüssigkeit eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd hinzu; es wird dadurch chromsaures Bleioxyd gefällt, während Chromoxyd und das überschüssig hinzugesetzte essigsaure Bleioxyd aufgelöst bleiben. Die Flüssigkeit darf indessen nicht so viel freie Säure enthalten, daß etwas chromsaures Bleioxyd dadurch aufgelöst bleibt. Essigsäure kann ohne Nachtheil im Ueberschusse vorhanden sein, denn das chromsaure Bleioxyd ist darin unlöslich.

Hat man eine feste Verbindung von Chromsäure und Chromoxyd zu untersuchen, so kann man sie, wenn sie frisch gefällt worden ist, mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, zu welcher etwas freie Essigsäure gesetzt worden ist, digeriren. Man erhält so das Chromoxyd aufgelöst, während das chromsaure Bleioxyd ungelöst bleibt. Aus der Auflösung des Chromoxyds entfernt man durch Schwefelwasserstoffgas das überschüssig hinzugesetzte Bleioxyd, und fällt darauf das Chromoxyd. Es ist gut, auch das chromsaure Bleioxyd zu zerlegen, um zu bestimmen, wie viel Chromsäure darin enthalten ist. Dies geschieht am besten durch Chlorwasserstoffsäure und Alkohol; man scheidet das entstandene Chlorblei ab, und bestimmt in der davon abfiltrirten Flüssigkeit die Menge des Chromoxyds, woraus man die der Chromsäure berechnet.

XXXIX. Arsenik.

Bestimmung des Arseniks, der arsenichten Säure und der Arseniksäure. — Um in einer Auflösung arsenichte Säure oder Arseniksäure quantitativ zu bestimmen, kann man nach verschiedenen Methoden verfahren. Enthält die Flüssigkeit, außer der Arseniksäure nur Salpetersäure und gar keine feuerbeständige Substanz

versetzt man sie mit einer genau gewogenen Menge Bleioxyd; darauf dampft man die Auflösung bis zur Trockniss ab, und glüht den Rückstand in einer kleinen tarirten Platinschale. Den Gehalt an Arseniksäure erfährt man, wenn man das Gewicht des angewandten Bleioxyds von dem der geglühten Masse zieht. Es ist hierbei aber nothwendig, dass sich keine andere Säure, die mit Bleioxyd ein feuerbeständiges Salz bildet, neben der Arseniksäure in der Auflösung befindet, auch die Gegenwart von Ammoniak ist nachtheilig bei dieser Methode der Untersuchung.

Enthält die Flüssigkeit arsenichte Säure, so setzt man ihr Salpetersäure und eine gewogene Menge von Bleioxyd, dampft das Ganze ab und glüht den Rückstand, der aus Arseniksäure und Bleioxyd besteht. Aus der Menge der Arseniksäure berechnet man die der arsenichten Säure. Durch das Glühen des entstandenen salpetersauren Bleioxyds mit der arsenichten Säure wird dieselbe vollständig in Arseniksäure verwandelt.

Das erhaltene arseniksaure Bleioxyd darf nicht zu stark geglüht, sondern nur bis zum anfangenden Rothglühen erhitzt werden, weil es eine sehr kleine Menge an Arseniksäure, welche als arsenichte Säure und Sauerstoff entweicht, durch stärkeres Glühen verlieren könnte.

Die arsenichte Säure lässt sich nicht gut in einer verdünnten Flüssigkeit durch Salpetersäure allein, sondern nur durch Königswasser in Arseniksäure verwandeln. Hierbei muss die Auflösung, wenn sie zu verdünnt ist, concentrirt werden.

Enthält eine Auflösung, in welcher arsenichte Säure bestimmt werden soll, Chlorwasserstoffsäure, so kann die Menge derselben nicht auf die beschriebene Weise durch Bleioxyd gefunden werden. In diesem Falle, so wie überhaupt, wenn andere Bestandtheile in der Flüssigkeit enthalten sind, durch welche die Untersuchung mittelst Bleioxyds nicht statt finden kann, wendet man zur Be-

stimmung der arsenichten Säure Schwefelwasserstoffgas an, welches man durch die saure Auflösung leitet. Es wird dadurch aus verdünnten sauren Auflösungen ein Schwefelarsenik gefällt, das der arsenichten Säure entsprechend zusammengesetzt ist. Man läßt das Gas so lange durch die Auflösung strömen, bis diese vollständig damit gesättigt ist; darauf stellt man die Auflösung so lange an einen sehr mäßig erwärmten Ort, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Es werden so noch die letzten Spuren von Schwefelarsenik, die in einer Flüssigkeit, welche mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt ist, aufgelöst bleiben, vollständig niedergeschlagen. Es ist nothwendig, wenn man aus einer verdünnten wässrigen Auflösung der arsenichten Säure dieselbe durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsenik fallen will, zu der Flüssigkeit Chlorwasserstoffsäure zu setzen.

Das erhaltene Schwefelarsenik filtrirt man auf einem gewogenen Filtrum und süßt es aus; darauf wird es bei sehr gelinder Wärme getrocknet und gewogen. Ist man überzeugt, daß in der Auflösung nur arsenichte Säure vorhanden war, so könnte man die Menge derselben aus dem Gewichte des erhaltenen Schwefelarseniks berechnen; indessen auch selbst in diesem Falle begeht man einen Fehler, weil das erhaltene Schwefelarsenik mehr Schwefel enthält, als es der Rechnung nach enthalten sollte, indem es mit Schwefel aus dem aufgelöst gewesenen Schwefelwasserstoff gemengt ist. Vermuthet man indessen, daß neben der arsenichten Säure etwas Arseniksäure vorhanden war, so muß das gebildete Schwefelarsenik stets näher untersucht werden, was auch aus dem so eben angeführten Grunde anzurathen ist, wenn bloß arsenichte Säure in der Flüssigkeit vorhanden ist. Dies geschieht am besten auf folgende Weise: Man schüttet davon, wenn es getrocknet und gewogen worden ist, so viel, wie man vom Filtrum trennen kann, in einen Kolben oder in ein geräumiges Becherglas, und wägt das

rückständige Filtrum wieder, wodurch man die Menge des Schwefelarseniks, die zur Untersuchung angewandt wird, erfährt. Darauf übergießt man dasselbe mit Königswasser und läßt es damit digeriren. Die Einwirkung der Säure auf das fein zertheilte Schwefelarsenik ist schon in der Kälte sehr heftig, weshalb man die Oxydation in nicht zu kleinen Gefäßen bewerkstelligen muß. Das Arsenik wird in Arseniksäure verwandelt; der Schwefel oxydirt sich zum Theil zu Schwefelsäure, zum Theil scheidet er sich als reiner Schwefel ab. Man würde die Digestion zu lange fortsetzen und das Königswasser öfters erneuern müssen, wenn man allen Schwefel vollständig in Schwefelsäure verwandeln wollte. Sobald daher der Schwefel sich zu einigen Klumpen vereinigt hat, filtrirt man ihn auf einem gewogenen Filtrum und süßt ihn aus; dann trocknet man ihn sehr vorsichtig und wägt ihn. Zu der abfiltrirten Flüssigkeit setzt man eine Auflösung von Chlorbaryum, und berechnet aus der Menge der erhaltenen, gut ausgestüßten schwefelsauren Baryterde die Menge des darin enthaltenen Schwefels. Die schwefelsaure Baryterde ist wegen der Anwesenheit der Salpetersäure in der Auflösung sehr schwer auszuwaschen. — Beide Schwefelmengen geben die Menge des Schwefels in der angewandten Menge des Schwefelarseniks an. Der Verlust zeigt die Menge des Arseniks an, aus welcher man die Menge der arsenichten Säure berechnet.

Hierbei ist indessen die Vorsicht zu beobachten, daß man nicht eher den unaufgelösten Schwefel filtrirt, als bis er ziemlich lange mit dem Königswasser digerirt hat. Die Farbe des Schwefelarseniks unterscheidet sich nicht sehr von der des Schwefels; bei einiger Erfahrung kann man indessen sehr gut durch die Farbe und das Ansehen des rückständigen Schwefels beurtheilen, ob er Schwefelarsenik enthält oder nicht.

Wenn man aus einer Flüssigkeit arsenichte Säure durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsenik gefällt,

und dasselbe dem Gewichte nach bestimmt hat, so pflegt man oft die kleine Menge des eingemengten Schwefels vom Schwefelarsenik durch Behandlung mit Ammoniak zu trennen, wodurch letzteres aufgelöst wird, der Schwefel aber ungelöst zurückbleibt und seiner Menge nach bestimmt werden kann. — Es bleibt indessen nicht die ganze Menge desselben vollständig zurück, sondern ein Theil wird durch die Auflösung des Schwefelarseniks in Ammoniak aufgelöst.

Auf ähnliche Weise, wie die arsenichte Säure, wird auch durch Schwefelwasserstoffgas die Arseniksäure quantitativ in einer Auflösung bestimmt, im Fall dass dies nicht auf die oben beschriebene Weise durch Bleioxyd geschehen kann; wie z. B., wenn die Auflösung Chlorwasserstoffsäure oder feuerbeständige Bestandtheile enthält. Die Arseniksäure wird indessen bei Weitem langsamer, als die arsenichte Säure, durch Schwefelwasserstoffgas gefällt. Es gehört dazu eine weit längere Zeit, als zur Fällung irgend einer andern Substanz durch Schwefelwasserstoffgas. Auch bleibt eine weit bedeutendere Menge von dem gebildeten Schwefelarsenik in der schwefelwasserstoffhaltigen Flüssigkeit aufgelöst, als bei der Fällung der arsenichten Säure. Diese Menge kann indessen auch vollständig niedergeschlagen werden, wenn man das Ganze so lange einer Digestion bei sehr gelinder Wärme aussetzt, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist.

Bei der Fällung keines Metalloxyds, vermittelt Schwefelwasserstoffgas, wird so viel Vorsicht erfordert, wie bei der der Arseniksäure. Wenn man das Schwefelarsenik vollständig gefällt zu haben glaubt, so ist es dennoch nothwendig, zu einem Theile der filtrirten Auflösung ungefähr ein gleiches Volum von Schwefelwasserstoffwasser zu setzen und die Flüssigkeit bedeckt stehen zu lassen, um zu sehen, ob sich nach längerer Zeit noch ein geringer Niederschlag von Schwefelarsenik bildet.

Weiss

Weils man gewis, das in der Auflösung nur Arseniksäure vorhanden war, so könnte man wohl aus dem Gewichte des Schwefelarseniks die Menge der Säure berechnen, weil es dann dieser entspricht: doch mus man hierbei bedenken, das das gefällte Schwefelarsenik überschüssigen Schwefel enthalten mus, welcher durch Zersetzung des anzuwies gegebenen Schwefelwasserstoffs an der Luft niedergefallen ist. Da dies oft einige Procent betragen könnte, so ist es nothwendig, das erhaltene Schwefelarsenik zu untersuchen. Dies geschieht ganz auf dieselbe Weise, wie die Untersuchung des Schwefelarseniks, das durch Schwefelwasserstoffgas aus Auflösungen der arsenichten Säure gefällt worden ist.

Anstatt durch die verdünnte Auflösung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zu leiten, um den Gehalt an arsenichter Säure oder Arseniksäure zu bestimmen, kann man auch folgendes Verfahren beobachten: Man übersättigt die saure Flüssigkeit mit Ammoniak, und versetzt sie mit einer hinreichenden Menge von Schwefelwasserstoff-Ammoniak, wodurch Schwefelarsenik gebildet wird, das sich im Uebermaasse des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks vollständig und leicht auflöst, es mag nun eine Schwefelungsstufe sein, die der arsenichten Säure, oder eine solche, die der Arseniksäure entsprechend zusammengesetzt ist. War die Auflösung sehr concentrirt, so verdünnt man dieselbe mit vielem Wasser, und setzt darauf vorsichtig so viel verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzu, bis das sie sehr schwach sauer ist. Unter Entbindung von Schwefelwasserstoffgas wird dann Schwefelarsenik niedergeschlagen. Man digerirt bei sehr gelinder Wärme die Flüssigkeit, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht, und filtrirt das Schwefelarsenik davon ab. Es ist durchaus nothwendig, dieses Schwefelarsenik auf die Weise zu untersuchen, wie es so eben angeführt worden ist, weil es viel beigemengten Schwefel

enthält, der bei der Zersetzung des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks sich niedergeschlagen hat.

Diese Methode ist, wenigstens zur Bestimmung der Arseniksäure, der vorher erwähnten in vielen Fällen vorzuziehen, weil sie auf diese Weise leichter vollständig als Schwefelarsenik gefällt wird.

Wenn bei dieser Methode die Auflösung des Schwefelarseniks in Schwefelwasserstoff-Ammoniak vor der Zersetzung mittelst Chlorwasserstoffsäure nicht mit sehr vielem Wasser verdünnt worden ist, und wenn man eine zu große Menge von Chlorwasserstoffsäure hinzusetzt, so erhält man nicht die ganze Menge des Arseniks als Schwefelarsenik. In vielen Fällen ist es besser, zur Zersetzung der Flüssigkeit, statt der Chlorwasserstoffsäure, Essigsäure anzuwenden.

Die Methode, die arsenichte Säure und die Arseniksäure als Schwefelarsenik zu fällen, und aus dem erhaltenen Schwefelarsenik die Menge des Arseniks zu bestimmen, ist, außer der weiter unten anzuführenden Methode von Berthier, fast die einzige, welche genügende Resultate giebt. Gewöhnlich fällt man die Arseniksäure durch Auflösungen von essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd als arseniksaures Bleioxyd, und bestimmt aus dem Gewichte desselben die Menge der Arseniksäure. Diese Methode giebt aber Resultate, mit denen man selten zufrieden sein darf; ohnehin ist sie mit mehr Schwierigkeiten verknüpft, als die beschriebene Methode, wenn in der Auflösung noch andere Metalloxyde vorhanden sind. Da es ferner nothwendig ist, die Menge der Arseniksäure im gebildeten arseniksauren Bleioxyde noch zu bestimmen, wenn man Resultate haben will, die sich der Wahrheit nähern sollen, so ist diese Methode mit weit mehr Umständen verknüpft, als die quantitative Bestimmung des Arseniks als Schwefelarsenik.

Berthier hat eine andere Methode angegeben, die Arseniksäure quantitativ zu bestimmen, und zwar in Flüssigkeiten.

sigkeiten, die nicht nur Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, sondern auch Schwefelsäure, und selbst auch gewisse feuerbeständige Bestandtheile enthalten können. Man löst eine genau gewogene Menge von reinem metallischen Eisen in der Wärme in Salpetersäure auf, mischt diese Auflösung des Eisenoxyds zu der Flüssigkeit, in welcher die Arseniksäure bestimmt werden soll, und fällt das Ganze durch ein Uebermaafs von Ammoniak. War die Menge des hinzugesetzten Eisenoxyds so groß, daß sie mit der Arseniksäure ein basisches Salz bilden kann, so wird alle Arseniksäure gefällt, da das zwei-drittel arseniksaure Eisenoxyd vom Ammoniak weder aufgelöst noch zersetzt wird. Der Niederschlag ist sehr schleimig und schwer auszuwaschen; wenn man indessen einen großen Ueberschuß von Eisenoxyd angewandt hat, so wird zwar das Volumen des Niederschlags vermehrt; er trägt aber dazu bei, das Auswaschen zu beschleunigen, weil der Niederschlag in demselben Verhältnisse weniger schleimig wird, und die Flüssigkeit und das Aussüßungswasser besser durchläßt. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag geglüht. Hierbei muß man im Anfange eine sehr gelinde Hitze anwenden, denn er enthält etwas Ammoniak, welches dadurch ausgetrieben wird. Wenn dies nicht geschieht, so kann durch eine zu plötzliche Hitze durch das Ammoniak etwas Arseniksäure zu arsenichter Säure reducirt werden und verloren gehen. Wenn in der Flüssigkeit Schwefelsäure enthalten war, so ist es anzurathen, den Niederschlag nach dem ersten Glühen und Wägen noch einmal zu glühen, um zu sehen, ob er dadurch nichts mehr an Gewicht verliert, weil es möglich ist, daß bei einem zu kurze Zeit anhaltenden Glühen nicht alle Schwefelsäure vollkommen verjagt worden wäre.

Aus dem Gewichte des erhaltenen geglühten Niederschlags findet man die Menge der in der Auflösung enthalten gewesenenen Arseniksäure; denn was derselbe

mehr wiegt, als das darin enthaltene Eisenoxyd, besteht aus Arseniksäure. Da die Menge des aufgelösten Eisens bekannt ist, so ist es auch die des Eisenoxyds; doch hierbei zu bemerken, daß jedes geschmeidige Eisen nur eine geringe Menge Kohle enthält. Man kann annehmen, daß der Kohlengehalt des gewöhnlichen geschmeidigen Eisens $\frac{1}{2}$ Procent beträgt, und daß daher 100 Theile desselben nur 143,50 Theile Eisenoxyd statt 144,22 Theile geben.

Man muß vermeiden, diese Methode anzuwenden, wenn in der arseniksäurehaltigen Flüssigkeit Metalloxyde enthalten sind, wenn sie auch von einem Ueberschuß von Ammoniak nicht gefällt werden. Auch Kalk, Strontianerde und Baryterde darf die Flüssigkeit nicht enthalten. Von den feuerbeständigen Bestandtheilen sind es fast nur die Alkalien, deren Gegenwart nicht nachtheilig wirkt.

Es ist nothwendig, keine zu geringe Menge von Eisenoxyd zur Flüssigkeit zu setzen, da das neutrale arseniksäure Eisenoxyd vom Ammoniak aufgelöst wird. Ein großer Ueberschuß von Eisenoxyd hingegen ist, wie schon oben bemerkt wurde, vortheilhaft. Für zwei Theile Arseniksäure, die man in der Flüssigkeit vermuthet, kann man einen Theil Eisen anwenden.

Durch diese Methode kann auch die Menge der arsenichten Säure in einer Flüssigkeit bestimmt werden, nachdem dieselbe mittelst Königswasser in Arseniksäure verwandelt worden ist.

Nur in besonderen Fällen ist die Methode von Berthier anzurathen. Sehr häufig fällt nicht die ganze Menge der Arseniksäure durch Ammoniak, sondern ein geringer Theil bleibt in demselben aufgelöst, besonders wenn wenig davon angewandt worden ist. Man thut daher in den meisten Fällen besser, die Arseniksäure durch Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu fällen.

Trennung der arsenichten Säure und der Arseniksäure von den Oxyden des Chroms, des Stahns, des Urans, des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, den Erden und den Alkalien. — Die Trennung der arsenichten Säure oder der Arseniksäure von diesen Substanzen, die durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt werden können, geschieht durch dieses Gas. Man muß die verdünnte Auflösung sauer machen, wozu in den meisten Fällen am besten sich Chlorwasserstoffsäure eignet, und das Gas so lange hindurch strömen lassen, bis sie vollständig damit gesättigt ist; darauf läßt man sie so lange bei sehr gleicher Wärme stehen, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht. Das gefällte Schwefelarsenik wird abfiltrirt und auf die Weise bestimmt, wie es oben angegeben worden ist. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man die andern Substanzen. War Eisenoxyd in der Auflösung, so ist es durch das Schwefelwasserstoffgas in Eisenoxydul verwandelt worden.

Ist das Arsenik im regulinischen Zustande mit den Metallen jener genannten Oxyde verbunden, so wird die Legirung in Salpetersäure oder in Königswasser aufgelöst; die Auflösung wird verdünnt und mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Es ist in diesem Falle die Behandlung der Legirung mit Salpetersäure in einigen Fällen vorzuziehen, weil durch Salpetersäure vorzüglich nur arsenichte Säure, durch Königswasser hingegen vorzüglich Arseniksäure gebildet wird, und letztere schwieriger durch Schwefelwasserstoffgas niederschlagen wird, als erstere. Hat man eine arsenikhaltige Legirung in der Hitze in Salpetersäure aufgelöst, so muß man gut daran, die Auflösung, wenn sie noch heiß ist, mit Wasser zu verdünnen, ehe sonst beim Erkalten arsenichte Säure in derselben herauskrystallisirt. Uebrigens hat die Anwendung der Salpetersäure den Nachtheil, daß sie zu wenig arsenichte Säure auflöst. Ist da-

moniak nicht aufgelöst werden. Man zieht manchmal diese Methode der vor, nach welcher man Schwefelwasserstoffgas durch die saure Auflösung streichen läßt, um das Arsenik von den genannten Oxyden zu trennen. Aber auch in diesem Falle muß man die unlöslichen Schwefelmetalle gehörig mit dem Ueberschusse von Schwefelwasserstoff-Ammoniak digeriren lassen, weil sie sonst noch kleine Mengen von Schwefelarsenik enthalten können. Hat man auf diese Weise die Oxyde des Eisens von den Säuren des Arseniks getrennt, so geschieht es manchmal, daß bei der Auflösung des Schwefeleisens in Chlorwasserstoffsäure sehr kleine Mengen von Schwefelarsenik ungelöst zurückbleiben; dies ist indessen nicht der Fall, wenn die Digestion mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak mit gehöriger Vorsicht geschehen ist.

Auch die Alkalien und selbst die Erden pflegt man wohl manchmal durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak von den Säuren des Arseniks zu trennen. Bevor man dies Reagens anwendet, macht man die Auflösung, wenn sie sauer ist, durch Ammoniak alkalisch. Durch Chlorwasserstoffsäure schlägt man dann das Schwefelarsenik nieder; in der vom Schwefelarsenik abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man das Alkali oder die Erde.

Man pflegt oft, wenn arseniksaure Metalloxyde in Säuren aufgelöst sind, durch ein Uebermaafs von reiner Kalilösung die Metalloxyde zu fällen. Diese Methode darf aber nie angewandt werden, wenn man ein Resultat erhalten will, das der Wahrheit sich nähern soll. Wenn auch eine Base durch Alkalien, es mögen nun reine oder kohlen saure sein, vollständig aus ihren Auflösungen in Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure oder anderen flüchtigen Säuren gefällt wird, so geschieht dies nicht, wenn Arseniksäure zugleich in der Auflösung enthalten ist. Setzt man so viel des Alkali's hinzu, daß die Auflösung gerade gesättigt wird, so fällt das arseniksaure Salz nieder; setzt man mehr vom Alkali hinzu, so ent-

hält zwar der Niederschlag weniger Arseniksäure, aber fast nie kann man es durch den größten Ueberschuss von Alkali dahin bringen, daß alle Arseniksäure der Base vollständig entzogen wird.

Hat man indessen arseniksaure Verbindungen im trocknen Zustande zu untersuchen, welche eine Base enthalten, die im kohlensauren Alkali nicht auflöslich ist, so kann die Trennung derselben von der Arseniksäure auf die Weise geschehen, daß man eine gewogene Menge der fein gepulverten arseniksauren Verbindung mit dem Dreifachen des Gewichts an trockenem kohlensauren Kali oder Natron in einem großen Platintiegel zusammenmengt und sie damit glüht. Die geglühte Masse wird mit Wasser behandelt, welches das entstandene arseniksaure und das überschüssige kohlensaure Alkali auflöst, während die Oxyde, die mit der Arseniksäure verbunden waren, ungelöst zurückbleiben. Man süßt diese aus, und bestimmt das Gewicht derselben. In fast allen Fällen ist es indessen besser, dieselben in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, und sie durch Ammoniak oder andere Fällungsmittel niederzuschlagen, weil sie oft kleine Mengen des feuerbeständigen Alkali's enthalten können, die durch Auswaschen nicht davon zu trennen sind.

Die Menge der Arseniksäure, die mit den Oxyden verbunden war, ergibt sich nach Bestimmung der letztern durch den Verlust; man kann indessen auch die Menge derselben in der von den unlöslichen Basen abfiltrirten Flüssigkeit vermittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniak, oder, nachdem dieselbe sauer gemacht worden ist, durch Schwefelwasserstoffgas bestimmen.

Auf diese Weise lassen sich Verbindungen der Arseniksäure mit den Oxyden des Mangans, des Eisens, des Zinks, des Kobalts, des Nickels, des Kupfers und anderer Metalle untersuchen. Wenn indessen die Verbindung Thonerde enthält, so kann dieselbe auf diese Weise nicht von der Arseniksäure getrennt werden.

bilden, die in Wasser oder in schwachem Weingeist unlöslich sind, können von der Arseniksäure auf eine sehr leichte und sichere Art getrennt und ihrer Menge nach bestimmt werden. Diese Basen sind: Baryterde, Kalkerde, Strontianerde und Bleioxyd. Sind diese Basen an Arseniksäure gebunden, und hat man die Verbindung im festen Zustande zu untersuchen, so bestimmt man erst das Gewicht derselben. Enthält sie Wasser, so muß sie vor dem Wägen geglüht werden. Man übergießt sie darauf im gepulverten Zustande mit Schwefelsäure, und digerirt sie damit einige Zeit. Darauf setzt man, wenn die Base nur Baryterde ist, Wasser hinzu, filtrirt die schwefelsaure Baryterde ab, süßt sie aus, bestimmt das Gewicht derselben, und berechnet daraus den Gehalt an Baryterde; die Menge der Arseniksäure findet man dann sehr genau durch den Verlust. Ist die Base Kalkerde, Strontianerde oder Bleioxyd, so setzt man zu der Verbindung, wenn sie durch Schwefelsäure zersetzt worden ist, nicht Wasser, sondern Weingeist; in diesen sind die schwefelsauren Verbindungen dieser Basen unlöslich; die ausgeschiedene Arseniksäure und die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure lösen sich aber darin auf. Man filtrirt die schwefelsauren Salze, süßt sie mit Weingeist aus, bestimmt dann das Gewicht derselben, und berechnet daraus die Quantität der Basen. Die Menge der Arseniksäure findet man durch den Verlust. Da die Basen im schwefelsauren Zustande sehr genau bestimmt werden können, so ist es nur in wenigen Fällen anzurathen, in der von den schwefelsauren Basen abfiltrirten Auflösung die Arseniksäure zu bestimmen, zumal wenn diese Alkohol enthält.

Ehe man indessen diese arseniksauren Verbindungen mit Schwefelsäure digerirt, ist es gut, sie vorher mit Chlorwasserstoffsäure zu behandeln, worin die neutralen und basischen arseniksauren Salze alle auflöslich sind; auch die sauren arseniksauren Verbindungen lösen sich darin

auf, doch nur, wenn sie getrocknet sind. Die meisten arseniksauren Verbindungen, deren Basen Erden oder Metalloxyde sind, werden von concentrirter Chlorwasserstoffsäure nach dem Glühen oft nicht aufgelöst. Diese können nur zersetzt werden, wenn man sie in einer Platinschale im gepulverten Zustande mit concentrirter Schwefelsäure siedet und ziemlich lange mit dem Sieden anhält; doch muß dieses nicht so lange fortgesetzt werden, bis alle Schwefelsäure verbraucht ist. Ueberläßt man nach dem Erkalten die Masse mit Wasser, so löst sie sich vollkommen darin auf, wenn die Base nicht eine von denen ist, die unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen mit der Schwefelsäure bilden.

Die Verbindungen der arsenichten Säure mit den vor genannten Basen können ebenfalls sehr genau untersucht werden. Nach dem Trocknen wägt man sie, am besten in einer kleinen tarirten Platinschale oder Platinschale, und übergießt sie mit reiner Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke. Das Ganze wird bei sehr schwacher Hitze, bei welcher die Säure selbst nicht zum gelindesten Sieden kommen darf, abgedampft, und darauf die trockene Masse bis zum anfangenden Glühen erhitzt, worauf sie gewogen wird. Man kann das Erhitzen und Wägen wiederholen, um zu sehen, ob das Gewicht der oxydirten Masse dasselbe bleibt. Erhitzt man dieselbe zu stark, so könnte von derselben bisweilen etwas Arseniksäure als arsenichte Säure und Sauerstoff verflüchtigt werden. Die erhaltene geglühte arseniksaure Verbindung wird durch Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure auf die Weise zersetzt, wie es so eben erwähnt worden ist. Nach Wägung der schwefelsauren Erde kann man alle Bestandtheile der arsenichtsaurigen Verbindung, auch den Gehalt an Wasser, das in allen arsenichtsaurigen Salzen enthalten ist, bestimmen. Das Gewicht der schwefelsauren Erde giebt die Menge der Base; zieht man dieses von der Menge der oxydirten geglühten arseniksauren Masse ab,

so erhält man die Menge der Arseniksäure in derselben aus der man die der arsenichten Säure in der Verbindung berechnet. Was die angewandte Menge der arsenichsauren Verbindung mehr beträgt, als die Menge der Base und der berechneten arsenichten Säure, besteht in Wasser.

Trennung des Arsens in Legirungen von andern Metallen. — Hat man eine Verbindung von regulinischem Arsenik mit andern Metallen zu untersuchen, so kann man die meisten dieser Metalle von dem Arsenik durch Chlor auf die Weise trennen, wie das Antimon dadurch von Metallen geschieden wird, deren Chlorverbindungen nicht flüchtig sind; die Beschreibung dieser Methode findet man S. 270. Die regulinischen Arsenikverbindungen lassen sich indessen nicht so leicht durch Chlor zersetzen, wie die Verbindungen, welche Schwefelarsenik und Schwefelantimon mit andern Schwefelmetallen bilden, von deren Zerlegung durch Chlor weiter unten beim Schwefel gesprochen werden soll. Wenn man von mancher Arsenikverbindung auch nur einige Gramm zur Untersuchung angewandt, und Chlor über die erwärmte Verbindung einen Tag hindurch hat streichen lassen, so ist oft noch ein Theil derselben unzersetzt in der Glaskugel geblieben. Behandelt man daher die nicht flüchtigen Chlormetalle mit Wasser, um sie darin aufzulösen, wenn sie darin auflöslich sind, so bleibt der unzersetzte Theil der Verbindung ungelöst zurück; die Menge desselben muß dann bestimmt und vom Gewichte der angewandten Quantität abgezogen werden. Wegen der langsamen Zersetzbarkeit der Arsenikmetalle ist die Untersuchung durch Chlor nur dann vorzüglich anwendbar, wenn die Metalle von der Art sind, daß ihre Oxyde weder durch Schwefelwasserstoffgas, noch durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak von den Säuren des Arsens getrennt werden können. Ist dies indessen der Fall, so löst man die metallische Arsenikverbindung in Salpetersäure oder in Königswasser auf.

Trennung des Arseniks vom Zinn. — Die Trennung des Zinnes vom Arsenik ist mit Schwierigkeiten verbunden, die bis jetzt noch nicht überwunden sind. Man kennt noch keine sichere Trennungsart beider Metalle.

Trennung des Arseniks vom Antimon. — Die Trennung des Antimons vom Arsenik ist gleichfalls mit vielen Schwierigkeiten verbunden. Sind indessen beide Metalle im regulinischen Zustande mit einander vereinigt, so kann man schon durch bloßes Erhitzen beim Ausfluß der atmosphärischen Luft das Arsenik vom Antimon trennen, indem das Arsenik von diesem abdestillirt wird. Diese Methode ist bei der Trennung des Arseniks von andern Metallen nicht anwendbar, weil diese in der Hitze gewöhnlich einen Theil, oft aber auch die ganze Menge des mit ihnen verbundenen Arseniks zurückbehalten, der auch dann oft nur zum kleinsten Theile durch Erhitzen an der Luft wegzutreiben ist.

Um Antimon von Arsenik zu trennen, ist es am besten, die Legirung in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas zu glühen. Man kann sich dazu eines solchen Apparats bedienen, wie S. 116. abgebildet ist; wenn die Menge des Arseniks bedeutend ist, muß man hierbei darauf sehen, daß die hintere Glasröhre, welche an die Glaskugel *g* angelöthet ist, nicht von zu geringem Durchmesser ist. Sobald der Apparat mit Wasserstoffgas angefüllt ist, erhitzt man die Glaskugel *g*, und fährt mit dem Erhitzen so lange fort, als sich noch metallisches Arsenik an der hintern Glasröhre absetzt. Mit einer kleinen Spirituslampe treibt man das Arsenik immer weiter aus der Röhre fort, bis sie rein davon ist. Wenn das Arsenik vollständig aus der Röhre getrieben ist, läßt man die Glaskugel erkalten, während das Wasserstoffgas noch immer dadurch geleitet wird. Darauf wägt man diese mit zurückgebliebenen metallischen Antimon, und findet so die Menge des Arseniks durch den Verlust. Es ist hierbei nothwendig, keine zu starke Hitze zu geben, da-

mit sich nicht etwas Antimon mit verflüchtigt. Uebrigens versteht es sich von selbst, daß man, der Gesundheit wegen, bei diesem Versuche sehr vorsichtig sein muß, um nicht etwas von den Arsenikdämpfen einzuathmen. Der Versuch muß daher auch nicht in einem Zimmer des Laboratoriums, sondern unter einem Rauchfange angestellt werden. — Fast alles in der Natur, unter dem Namen Scherbenkobalt, vorkommende Arsenik enthält kleine Quantitäten von Antimon, die auf die so eben beschriebene Weise bestimmt werden können.

Sind indessen Antimon und Arsenik in einer Flüssigkeit aufgelöst, oder sind beide Metalle im festen Zustande noch mit andern Substanzen verbunden, so daß die so eben beschriebene Methode der Scheidung nicht angewandt werden kann, so müssen beide Metalle auf eine andere Weise von einander getrennt werden. Man verdünnt dann die Auflösung beider mit einer hinreichenden Menge Wasser, weshalb man sie vorher mit Weinsäure versetzt, weil sie sonst durch's Verdünnen würde milchicht werden. Besteht die zu untersuchende Verbindung aus regulinischen Metallen, so muß man sie in Königswasser auflösen, die Auflösung mit Weinsäure versetzen und darauf mit Wasser verdünnen. Durch die verdünnte Auflösung leitet man dann so lange Schwefelwasserstoffgas, bis sie vollständig damit gesättigt ist und erwärmt sie darauf sehr gelinde, damit die Schwefelmetalle sich vollständig ausscheiden können. Wenn in der Auflösung Arsensäure enthalten ist, so sieht man deutlich, daß zuerst das Schwefelantimon, und später erst das Schwefelarsenik gefällt wird, so daß zuerst eine orangefarbene Schicht entsteht, die nachher von einer hellgelben Schicht bedeckt wird. Es ist daher nöthig, durch fleißiges Umrühren mit einem Glasstabe beide mit einander gut zu mengen, ehe man sie filtrirt.

Das Filtriren geschieht durch ein gewogenes Filtrum, auf welchem man die Schwefelmetalle bei höchst gelinder

der

er Wärme so lange trocknet, bis sie nichts mehr an Gewicht verlieren. Wenn nun das Gewicht der Schwefelmetalle bestimmt ist, schüttet man einen beliebigen Theil davon, etwa die Hälfte, in ein Becherglas; darauf erwärmt man das rückständige Schwefelmetall mit dem Filtrum wiederum höchst gelinde, und wägt es, wodurch sich die Menge der Schwefelmetalle ergibt, die zur weiteren Untersuchung genommen wird. Diese oxydirt man in dem Becherglase sehr vorsichtig durch Königswasser; am besten geschieht dies auf die Weise, wie es S. 261. beim Oxydiren des Schwefelantimons angegeben ist. Die Auflösung derselben versetzt man darauf mit Weinsteinsäure und verdünnt sie mit Wasser; hat sich Schwefel hierbei abgeschieden, so filtrirt man diesen von der Flüssigkeit ab, und bestimmt die Menge desselben. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man durch eine Auflösung von Chlorbaryum die gebildete Schwefelsäure. Aus dem Gewichte der schwefelsauren Baryterde berechnet man den darin befindlichen Gehalt an Schwefel, zu welchem man noch die Menge Schwefel hinzurechnet, welche durch das Königswasser nicht oxydirt worden ist. Wenn man nun den Gehalt an Schwefel in einer gewogenen Menge der Schwefelmetalle bestimmt hat, ergibt sich das gemeinschaftliche Gewicht des Antimons und des Arsens nicht.

Ein anderer Theil der erhaltenen Schwefelmetalle wird in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas auf eine ähnliche Weise behandelt, wie das Schwefelantimon, wenn man die Menge des Antimons bestimmt werden soll. Die übrige Beschreibung findet man S. 263. Man wägt eine Glaskugel, an welche zu beiden Seiten Glasröhren angebracht sind, und füllt sie mit einer beliebigen Menge der erhaltenen getrockneten Schwefelmetalle an; darauf reibt man die Glasröhren mit der Fahne einer Feder sehr sorgfältig, und wägt das Ganze von Neuem, wodurch man die Menge der Schwefelmetalle erfährt, die zum

Versuche angewandt wird. Wenn der Apparat zusammen gesetzt und mit Wasserstoffgas angefüllt ist, erhitzt man die Kugel erst allmählig und dann stärker. Es entweicht zuerst der überschüssige Schwefel des Schwefelantimons; darauf sublimirt sich Schwefelarsenik, von dem ein Theil durch die Einwirkung des Wasserstoffgases in metallisches Arsenik verwandelt wird. Man trägt Sorge, durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe alles Sublimirte aus der Röhre zu treiben. Sehr nothwendig ist es, die Glaskugel nicht zu lange stark zu erhitzen, weil sonst mit dem sublimirten Arsenik leicht auch Antimonfortgehen kann; doch darf man wiederum keine zu schwache Hitze geben, weil dann die Reduction nicht vollständig geschieht. Das zurückgebliebene Antimon wird gewogen.

Wenn man die gehörige Vorsicht beobachtet, giebt diese Methode ein Resultat, mit welchem man zufrieden sein muß, obgleich es nicht vollkommen genau ist; es weicht jedoch gewöhnlich nur um ein halbes Procent von der Wahrheit ab.

Da man auf diese Weise den Antimongehalt in den erhaltenen Schwefelmetallen erfährt, und durch einen andern Versuch schon den Schwefelgehalt in denselben bestimmt hat, so ergiebt sich die darin befindliche Menge Arsenik durch den Verlust.

Diese Methode, Arsenik von Antimon zu trennen, ist andern Methoden, die man zur Scheidung beider Metalle oder der Oxyde beider vorgeschlagen hat, vorzuziehen; denn diese geben Resultate, die sich mehr von der Wahrheit entfernen. — Es ist übrigens nöthig, das Schwefelarsenik in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas von dem Antimon abzutreiben, weil bei einer gewöhnlichen Destillation eine nicht unbedeutende Menge von Schwefelantimon mit dem Schwefelarsenik verflüchtigt wird.

Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, daß man bei der angeführten Methode Sorge tragen muß, nichts

an den Arsenikdämpfen einzuathmen; auch versteht es sich, daß die Operation unter einem Rauchfange, und nicht in einem Zimmer des Laboratoriums angestellt werden muß.

Man sieht ein, daß nach dieser Methode der geringste Gehalt an Antimon im Schwefelarsenik leichter aufgefunden und gewogen werden kann, als sich ein geringer Gehalt an Arsenik im Schwefelantimon bestimmen läßt.

Gewöhnlich sucht man das Arsenik vom Antimon auf eine andere Weise zu trennen. Man behandelt die gepulverte Legirung mit Salpetersäure so lange, bis sie vollständig oxydirt worden ist, verdünnt darauf das Ganze mit Wasser, und filtrirt das in der Salpetersäure unlösliche Antimonoxyd von der aufgelösten arsenichten Säure ab. Diese Auflösung versetzt man noch mit ein wenig Ammoniak, womit man dieselbe genau sättigen muß, um die geringe Menge des aufgelösten Antimonoxys zu fällen. Oder man behandelt auch die gepulverte Legirung von Antimon und Arsenik mit Königswasser, dampft die freie Auflösung, zur Verjagung der Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, bis zur Trockniß ab, ohne dabei die Masse zu stark zu erhitzen, und trennt die gebildete Antimonsäure von der Arseniksäure durch Wasser. Die kleine Menge der aufgelösten Antimonsäure fällt man aus der Auflösung dadurch, daß man dieselbe genau mit Ammoniak sättigt. — Beide Methoden geben indessen deshalb keine genauen Resultate, weil in dem erhaltenen unlösl. Antimonoxyd oder der antimonichten Säure eine nicht unbeträchtliche Menge von arsenichter Säure oder von Arseniksäure zurückbleibt. Sie können daher bei quantitativen Analysen nicht angewandt werden, sondern nur bei qualitativen Untersuchungen zur Entdeckung eines Arsenikgehalts in Antimonverbindungen mit Vortheil gebraucht werden.

Hat man eine regulinische Verbindung von Arsenik

und Antimon mit andern Metallen, oder haben sich die Oxyde beider mit denen anderer Metalle verbunden, löst man die Verbindung in Königswasser, oder wenn oxydirt ist, in Chlorwasserstoffsäure auf, setzt zu der Auflösung Weinsteinsäure, und verdünnt sie mit Wasser. Darauf fällt man das Antimon und das Arsenik durch Schwefelwasserstoffgas, wenn nämlich die andern Metalle aus sauren Auflösungen durch dieses Gas nicht gefällt werden. Die vom Schwefelantimon und Schwefelarsenik abfiltrirte Flüssigkeit übersättigt man mit Ammoniak, und fällt aus ihr die übrigen Metalloxyde durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak; denn die Gegenwart der Weinsteinsäure hindert, daß sie durch andere Fällungsmittel niedergeschlagen werden können. Am schwersten ist es dann das Nickel zu fällen, da bekanntlich die Fällung desselben durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak mit großen Schwierigkeiten verknüpft ist. — Sind hingegen die mit dem Antimon und Arsenik verbundenen Metalle aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas fällbar, so muß die Trennung durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak geschehen.

Bestimmung der Mengen von arsenichter Säure und von Arseniksäure, wenn beide zusammen vorkommen. — Die Trennung und quantitative Bestimmung der arsenichten Säure und der Arseniksäure, wenn beide zusammen in einer Flüssigkeit enthalten sind, ist mit solchen Schwierigkeiten verbunden, daß sie noch nicht überwunden worden sind. Man könnte zwar das Arsenik durch Schwefelwasserstoffgas fällen, und durch die Analyse des erhaltenen Schwefelarseniks die Menge des Sauerstoffs und des Arseniks berechnen, welche in den Säuren zusammen genommen enthalten sind, woraus sich wohl berechnen ließe, wie viel davon in arsenichten Säure, und wie viel zur Arseniksäure gehöre; man muß indessen bedenken, daß das so erhaltene Resultat sehr weit von der Wahrheit entfernt se-

s, weil mit dem Schwefelarsenik zugleich auch noch
er Schwefel durch Zersetzung des aufgelösten Schwe-
wasserstoffs niederfällt, wodurch alle Berechnung un-
er wird.

XL. Tellur.

Bestimmung des Tellurs, der tellurichten
ure und der Tellursäure. — Ist das Tellur in
er Auflösung als tellurichte Säure enthalten, und will
n es quantitativ bestimmen, so thut man am besten,
durch schweflichte Säure zu reduciren. Das reducirte
llur wird auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, sorg-
ig bei gelinder Hitze getrocknet und, wenn es durch
uertes Trocknen an Gewicht nichts mehr verliert,
wogen. Statt einer Auflösung von schweflichter Säure
Wasser, wendet man lieber eine Auflösung von schwef-
lsäurem Ammoniak oder Natron an. Hat man eine
alische Auflösung der tellurichten Säure, so macht man
durch Chlorwasserstoffsäure sauer, und setzt so viel
n dieser Säure hinzu, daß die anfangs gefällte tellu-
ie Säure in dem Uebermaasse der Säure sich wieder
öst. Die saure Auflösung erwärmt man in einer Fla-
e oder Kolben, ohne sie bis zum Kochen zu bringen;
auf setzt man nach und nach etwas von der Auflösung
s schweflichtsauren Alkali's hinzu. Das Tellur scheidet
dann als ein schwarzes, voluminöses Pulver ab. Man
s hierbei darauf sehen, daß die Auflösung immer freie
chweflichte Säure, so wie auch freie Chlorwasserstoff-
säure, und zwar nicht zu viel von letzterer enthält, aber
sch wenigstens so viel, daß keine tellurichte Säure als
Hydrat gefällt wird, wenn die Auflösung des schweflicht-
sauren Salzes hinzugefügt wird; in diesem Falle bleibt das
Gefällte unzersetzt. Je concentrirter die Flüssigkeit, desto
chneller und vollständiger geschieht die Fällung. Setzt
man das schweflichtsaure Alkali zur kalten Flüssigkeit, so

un- farblos, und erst nach einiger
O- u bräunen und schwarzes Tellur
I- bildet.

Man thut, nach Berzelius, an- ehe durch die schwefelichte Säure als metallische
tellurichten Säure als metallische
Man thut, nach Berzelius, an- ehe durch die schwefelichte Säure als metallische
zeit, wenn sie hinreichend concentrirt
an einem warmen Orte in der verdünnten
einem Ueberschusse von schwefelichter
Man filtrirt darauf das Metall, was
keit nach schwefelichter Säure riecht. Man
unbedeckt, auch nur während einiger Augen-
ausgestülft worden ist, auf dem Filtrum
mit atmosphärischer Luft lassen, weil es sonst
art von etwas Chlorwasserstoffsäure, bald oxydirt
und etwas Chlortellur bildet, das aufgelöst in
durchfiltrirte Flüssigkeit, welche freie schwefelichte
halt, trübt, indem diese die aufgelöste tellurichte
reducirt. Es ist daher besser, die klare Flüssigkeit
der Flasche durch's Filtrum zu gießen, und das
mit Wasser, das schwefelichte Säure enthält, in der
erst etwas auszusüßen, ehe man es auch auf
bringt.

Nach der Reduction der tellurichten Säure, vermittelst
licher Säure, muß man nie die Vorsicht unterlä-
vom reducirten Tellur abfiltrirte saure Flüssigkeit
zumal zu erwärmen, um durch einen neuen Zusatz
schweflichtsaurem Alkali sich bestimmt zu überzeu-
gen, daß alles Tellur vollständig aus der Flüssigkeit aus-
gewaschen worden sei. Es ist dies sehr häufig nicht der
Fall, wenn man nicht längere Zeit die Auflösung der
tellurichten Säure mit dem schweflichtsauren Alkali er-
folgt.

Enthielt die Auflösung der tellurichten Säure Salpeter
so ist das erhaltene Resultat unsicher, denn durch die
verwendete Salpetersäure kann leicht etwas reducirte

lur wieder aufgelöst werden. Um dies zu vermeiden, so man vor dem Zusatze des schweflichtsauren Alkali's h und nach Chlorwasserstoffsäure zur Auflösung setzen, l diese durch Erhitzen so lange concentriren, bis durch hinzugefügte Säure die Salpetersäure vollständig zerstört ist. Dafs dies geschehen ist, sieht man, wenn die Lösung beim Erwärmen nur einen Geruch nach reinem Chlorwasserstoffgas entwickelt, das auch nicht entsetzt nach Chlor riechen darf. Man verdünnt die concentrirte Auflösung mit etwas Wasser, und reducirt dadurch das Tellur durch schweflichtsaures Alkali. — Man kann auch, nach Berzelius, die Salpetersäure aus der Flüssigkeit auf die Weise entfernen, dafs man dieselbe in einem Wasserbade abdunstet, bis sie vollständig zerstört worden ist. Wenn nun auch Chlorwasserstoffsäure in der Lösung enthalten ist, so geht durch's Abdampfen kein Tellur verloren, weil dasselbe bei dieser Temperatur noch nicht flüchtig ist.

Nach dem Trocknen schrumpft das Tellur sehr zusammen und nimmt ein sehr geringes Volumen ein.

Ist in einer Auflösung tellurichte Säure in andern Säuren aufgelöst, namentlich in Schwefelsäure, so könnte auf die Weise bestimmt werden, dafs man die Auflösung bis zur Trockniß abdampft, und die trockene Masse in einem Platintiegel schmilzt, wodurch die Schwefelsäure verflüchtigt wird, und die tellurichte Säure im krystallinischen Zustande zurückbleibt. Ist in einer Auflösung das Tellur als Tellursäure enthalten, so wird dieselbe so lange in der Wärme mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, bis sie nicht mehr Chlorgas entwickelt, worauf sie in tellurichte Säure verwandelt worden ist, die auf die beschriebene Weise durch schweflichte Säure reducirt wird.

Man kann, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. XXXII. S. 598.), die Tellursäure auch unmittelbar in der Auflösung der tellursauren Salze als basisch

tellursaures Silberoxyd bestimmen. Man setzt zu der Auflösung salpetersaure Silberoxydauflösung in einem kleinen Ueberschusse, worauf man den Niederschlag in Ammoniak auflöst, die Flüssigkeit so weit abdampft, bis das überschüssige Ammoniak entfernt ist, und nun das abgeschiedene basisch tellursaure Silberoxyd auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, worauf man es sorgsam trocknet. Es enthält 79,8 Th. Silberoxyd und 20,2 Th. Tellursäure. — Man erhält indessen auf diese Weise immer etwas Tellursäure zu wenig; indessen ist die Bestimmung doch hinreichend genau, um von der tellursauren Verbindung zu bestimmen, von welchem Sättigungsgrade sie ist.

Trennung der tellurichten Säure und der Tellursäure von den Oxyden des Chroms, des Urans, des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, den Erden und den Alkalien. — Die tellurichte Säure wird aus ihren sauren verdünnten Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas als braunschwarzes Schwefeltellur gefällt; es kann hierdurch von den genannten Substanzen getrennt werden. Das gebildete Schwefeltellur wird abfiltrirt. Ist man überzeugt, daß außer Schwefeltellur kein anderes Schwefelmetall gefällt worden ist, so könnte man wohl das Schwefeltellur auf einem gewogenen Filtrum filtriren und nach dem Trocknen das Gewicht desselben bestimmen, woraus sich dann die Menge der tellurichten Säure berechnen ließe. Oft aber ist ein Ueberschuß von Schwefel beim Schwefeltellur, besonders ist dies der Fall, wenn in der Auflösung Eisenoxyd enthalten war. Man muß dann das gebildete Schwefeltellur noch nass mit dem Filtrum mit Königswasser digeriren, wodurch das Tellur oxydirt wird, während der Schwefel sich theils ausscheidet theils in Schwefelsäure verwandelt. Man digerirt so lange bis der ausgeschiedene Schwefel von ganz gelber Farbe ist; dann filtrirt man die Auflösung, entfernt die darin

findliche Salpetersäure auf die oben erwähnte Art, und reducirt das Tellur durch schweflichtsaures Alkali.

Ist Tellursäure mit den genannten Substanzen verbunden und von ihnen zu scheiden, so wird dieselbe durch Behandlung vermittelt Chlorwasserstoffsäure zu tellurichter Säure verwandelt. Die Tellursäure kann auch ebenfalls durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden, doch geschieht dies so langsam und unvollständig, daß man es vorziehen muß, die Tellursäure zuvor zu tellurichter Säure zu reduciren.

Wenn regulinisches Tellur mit den Metallen der Oxyde verbunden ist, die aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt werden, so löst man die metallische Verbindung in Salpetersäure oder Königswasser auf, und behandelt die mit Wasser verdünnte Auflösung mit Schwefelwasserstoffgas. Zum Auflösen der Verbindung muß man starke Salpetersäure anwenden, weil es manchmal möglich sein kann, daß bei der Behandlung mit schwacher Salpetersäure eine geringe Entwickelung von Tellurwasserstoffgas statt finden könnte.

Außer durch Schwefelwasserstoffgas, kann die tellurichte Säure von den genannten Oxyden leichter noch durch schweflichte Säure, oder durch schweflichtsaures Alkali in der sauren Auflösung getrennt werden, da jene Oxyde durch diese Reagentien nicht gefällt werden. Hat man die metallischen Verbindungen des Tellurs mit den Metallen dieser Oxyde in Salpetersäure oder in Königswasser aufgelöst, so hat man vor der Fällung des Tellurs nur dafür zu sorgen, daß die Salpetersäure in der Auflösung so viel wie möglich entfernt werde. — Das reducirte Tellur enthält bisweilen sehr kleine Mengen von den Metallen, von denen es vermittelt schweflichtsauren Alkali's getrennt wurde, doch ist diese Menge sehr unbedeutend.

In der vom reducirten Tellur abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man die darin enthaltenen Oxyde nach

Methoden, die im Vorhergehenden angeführt worden sind.

Trennung der tellurichten Säure und der Tellursäure von den Oxyden des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des Bleies und des Cadmiums. — Die tellurichte Säure und die Tellursäure werden von diesen Oxyden durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak getrennt; man setzt die im Uebermaasse zu der Auflösung, welche vorher durch Ammoniak übersättigt sein muß, und läßt sie damit bei gelinder Wärme längere Zeit digeriren. Hierdurch wird Schwefeltellur aufgelöst, während die Schwefelverbindungen der anderen Metalle ungelöst zurückbleiben. Obgleich das Schwefeltellur leicht im Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöslich ist, so ist es doch gut, die darin unlöslichen Schwefelmetalle längere Zeit mit einem Ueberschusse desselben bei sehr gelinder Wärme digeriren zu lassen.

Ist metallisches Tellur mit den Metallen jener Oxyde verbunden, so wird die Verbindung in Königswasser aufgelöst, darauf mit Ammoniak übersättigt und eben so behandelt. Aus der Auflösung im Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällt man das Schwefeltellur durch sehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure, oder durch Essigsäure; darauf filtrirt man das Schwefeltellur, oxydirt es durch Königswasser, und reducirt aus der Auflösung desselben das Tellur auf die Weise, wie es oben angeführt worden ist. — Auf dieselbe Weise können übrigens auch noch die Oxyde des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans von der tellurichten Säure getrennt werden.

Auch von einigen wenigen der oben genannten Oxyde kann die tellurichte Säure in Auflösungen vermittelst schwächerer Säure oder schwefelichtsauren Alkali's getrennt werden, wenn diese Oxyde nämlich nicht dadurch reducirt werden, oder nicht mit der entstehenden Schwefelsäure unlösliche Verbindungen bilden, wie das Bleioxyd. Von

ten Oxyden sind es daher nur die des Wismuths, von denen auf diese Weise die Säure geschieden werden könnte; doch auch die Trennung der tellurichten Säure vom Wismuth durch diese Methode nicht anzurathen, weil, nach Berzelius, dem reducirten Tellur eine nicht unbedeutende Menge von Wismuth niedergeschlagen wird.

Mittelst Kalialösung kann die tellurichte Säure von den Oxyden getrennt werden, die in einer Lösung derselben unauflöslich sind. Mit den Oxyden zugleich viel tellurichte Säure gefällt.

Dem Silberoxyde kann die tellurichte Säure auf dieselbe Weise, wenn beide in Salpetersäure oder in Salpetersäure aufgelöst sind, vermittelst Chlorwasser getrennt werden, welche das Silberoxyd aus der Lösung vollständig als Chlorsilber fällt. Von abfiltrirter Flüssigkeit reducirt man die tellurichte Säure auf die oben beschriebene Weise. — Eine Verbindung von Silber mit Tellur wird, wenn es zu trennen soll, in reiner Salpetersäure aufgelöst. Die Auflösung geschieht leicht bei Erwärmung. Nach der Auflösung muß aus der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit das Silberoxyd bald vermittelst Chlorwasser als Chlorsilber gefällt werden, weil sonst beim Stehen der salpetersauren Auflösung aus der Flüssigkeit kleine Krystalle von tellurichtsaurem Silberoxyd sich ab-

scheiden. — Die Trennung des metallischen Tellurs von anderen Metallen. — Das Tellur, wenn es mit regulinischen Metallen verbunden ist, läßt sich von vielen derselben gut durch Chlor trennen. Man erwärmt in einem Gefaße, wie S. 183. abgebildet ist, eine gewogene Menge der zu untersuchenden Verbindung, während man Chlor über sie strömen läßt. Es wird so das Chlortellur abgetrieben, während die Verbindungen des Chlors mit anderen Metallen, die nicht flüchtig sind, zurückblei-

Methoden, die im Vorhergehenden angeführt worden sind.

Trennung der tellurichten Säure und der Tellursäure von den Oxyden des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des Bleies und des Cadmiums. — Die tellurichte Säure und die Tellursäure werden von diesen Oxyden durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak getrennt; man setzt die im Uebermaasse zu der Auflösung, welche vorher durch Ammoniak übersättigt sein muß, und läßt sie damit bei gelinder Wärme längere Zeit digeriren. Hierdurch wird Schwefeltellur aufgelöst, während die Schwefelverbindungen der anderen Metalle ungelöst zurückbleiben. Obgleich das Schwefeltellur leicht im Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöslich ist, so ist es doch gut, die darin unlöslichen Schwefelmetalle längere Zeit mit einem Ueberschusse desselben bei sehr gelinder Wärme digeriren zu lassen.

Ist metallisches Tellur mit den Metallen jener Oxyde verbunden, so wird die Verbindung in Königswasser aufgelöst, darauf mit Ammoniak übersättigt und eben so behandelt. Aus der Auflösung im Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällt man das Schwefeltellur durch sehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure, oder durch Essigsäure; darauf filtrirt man das Schwefeltellur, oxydirt es durch Königswasser, und reducirt aus der Auflösung desselben das Tellur auf die Weise, wie es oben angeführt worden ist. — Auf dieselbe Weise können übrigens auch noch die Oxyde des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans von der tellurichten Säure getrennt werden.

Auch von einigen wenigen der oben genannten Oxyde kann die tellurichte Säure in Auflösungen mittelst schwächerer Säure oder schweflichtsauren Alkali's getrennt werden, wenn diese Oxyde nämlich nicht dadurch reducirt werden, oder nicht mit der entstehenden Schwefelsäure unlösliche Verbindungen bilden, wie das Bleioxyd. Vor

genannten Oxyden sind es daher nur die des Wismuths und des Cadmiums, von denen auf diese Weise tellurichte Säure geschieden werden könnte; doch auch der Trennung der tellurichten Säure vom Wismuthoxyd ist diese Methode nicht anzurathen, weil, nach Berzelius, mit dem reducirten Tellur eine nicht unbedeutende Menge von Wismuth niedergeschlagen wird.

Vermittelst Kalialösung kann die tellurichte Säure leicht von den Oxyden getrennt werden, die in einem Ueberschusse derselben unauflöslich sind. Mit den Oxyden wird zugleich viel tellurichte Säure gefällt.

Von dem Silberoxyde kann die tellurichte Säure auf eine leichte Weise, wenn beide in Salpetersäure oder in einer andern Säure aufgelöst sind, mittelst Chlorwasserstoffsäure getrennt werden, welche das Silberoxyd aus der verdünnten Auflösung vollständig als Chlorsilber fällt. In der davon abfiltrirten Flüssigkeit reducirt man die tellurichte Säure auf die oben beschriebene Weise. — Eine metallische Verbindung von Silber mit Tellur wird, wenn analysirt werden soll, in reiner Salpetersäure aufgelöst. Die Auflösung geschieht leicht bei Erwärmung. Nach vollständiger Auflösung muß aus der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit das Silberoxyd bald mittelst Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber gefällt werden, weil sonst bei längerem Stehen der salpetersauren Auflösung aus derselben Krystalle von tellurichtsauerm Silberoxyd sich abscheiden.

Trennung des metallischen Tellurs von andern Metallen. — Das Tellur, wenn es mit regulinen Metallen verbunden ist, läßt sich von vielen derselben sehr gut durch Chlor trennen. Man erwärmt in einem Apparate, wie S. 183. abgebildet ist, eine gewogene Menge der zu untersuchenden Verbindung, während man Chlor darüber strömen läßt. Es wird so das Chlortellur abdestillirt, während die Verbindungen des Chlors mit den übrigen Metallen, die nicht flüchtig sind, zurückbleiben.

ten. Es bildet sich hierbei weißes Tellurchlorid, wenn der Strom des Chlorgases, der über die erwärmte Tellurverbindung geleitet wurde, stark war. War derselbe hingegen nur schwach, und die Erwärmung etwas stark, so bildet sich schwarzes Tellurchlorür, das in violetten Dämpfen überdestillirt. Man leitet das Chlortellur in eine Flasche mit Wasser, zu welchem man Chlorwasserstoffsäure gesetzt hat. Das Tellurchlorid löst sich dann darin vollständig auf, während bei der Behandlung mit reinem Wasser tellurichte Säure dabei ausgeschieden wird. Das Tellurchlorür aber löst sich in dem mit Chlorwasserstoffsäure versetztem Wasser, unter Abscheidung von schwarzem metallischen Tellur, auf; in bloßem Wasser würde bei der Zersetzung desselben ein Gemenge von tellurichter Säure und metallischem Tellur sich ausscheiden.

Nach Beendigung der Operation, wenn kein Chlortellur mehr entwickelt wird, und nach Erkaltung des Ganzen, wird die in der Flüssigkeit der Flasche aufgelöste tellurichte Säure vermittelst schweflichter Säure oder schweflichtsauren Alkali's reducirt. Wenn sich in dieser Flüssigkeit vorher metallisches Tellur ausgeschieden hatte, so ist es nicht nöthig, dasselbe vor der Reduction der aufgelösten tellurichten Säure zu filtriren. Die Metalle der nicht flüchtigen Chlormetalle werden nach Methoden untersucht, die im Vorhergehenden angegeben sind. — Auf diese Weise kann das Tellur nicht nur von den meisten der genannten Metalle, sondern auch vom Golde getrennt werden, mit welchem es zusammen in der Natur vorkommt.

Trennung des Tellurs vom Antimon und vom Zinn. — Das Antimon ist ein häufiger Begleiter des Tellurs. Es kann vom Tellur in Auflösungen auf die Weise getrennt werden, daß man letzteres durch schweflichtsaures Alkali fällt; das Antimon wird hierdurch nicht reducirt und kann aus der vom Tellur abfiltrirten Flüssigkeit gefällt werden.

terde wird, wie die schwefelsaure Baryterde, geglüht; dem Glühen wägt man sie, und berechnet aus demichte derbselen den Gehalt an Selensäure. — Man indessen in diesem Falle überzeugt sein, daß alles als Selensäure in der Flüssigkeit enthalten ist. Da selenichtsäure Baryterde in freier Salpetersäure auflöslich ist, so würde diese aufgelöst bleiben. Befürchtet, daß in der zu untersuchenden festen Verbindung auch selenichte Säure enthalten sein könnte, so braucht man sie nur in einem Porcellantiegel salpetersaurem Alkali zu mengen und damit einige Minuten hindurch zu schmelzen. Die selenichte Säure wird durch in Selensäure verwandelt. Die geschmolzene Masse wird in Wasser aufgelöst, die Auflösung mit Salpetersäure übersättigt, und die Selensäure durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde als selensaure Baryterde gefällt.

Die selenichte Säure könnte überhaupt in einigen Verbindungen als selensaure Baryterde bestimmt werden, wenn man die Verbindung auf die so eben beschriebene Methode mit salpetersaurem Alkali schmilzt, und die geschmolzene Masse auf die angeführte Art behandelt.

Trennung der selenichten Säure und der Selensäure von den Oxyden des Chroms, des Eisens, des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Kupfers, des Mangans, den Erden und den Alkalien. — Da die selenichte Säure aus sauren Auflösungen mit Schwefelwasserstoffgas als Schwefelselen mit gelber Farbe gefällt wird, so kann das Selen sehr leicht, wenn es als selenichte Säure in einer Flüssigkeit enthalten ist, durch Schwefelwasserstoffgas von diesen Oxyden getrennt werden. Das erhaltene Schwefelselen wird noch vom Filtrum genommen, mit Königswasser übergossen und damit so lange digerirt, bis das Selen vollständig aufgelöst worden und nur höchstens etwas Schwefelselen gelöst geblieben ist. Besser ist es indessen, durch rau-

chende Salpetersäure eine vollständige Auflösung zu wirken, weil der ungelöste Schwefel noch Selen enthalten könnte. Die Auflösung digerirt man alsdann so lang mit Chlorwasserstoffsäure, bis die Salpetersäure vollständig zerstört worden ist; darauf verdünnt man die Auflösung mit etwas Wasser, und fällt aus ihr das Selen durch schweflichtsaures Alkali. — Da indessen die genannten Substanzen durch schweflichte Säure nicht reducirt werden, so ist es oft besser, das Selen zuerst aus der reinen Flüssigkeit durch schweflichtsaures Alkali zu fällen und in der davon abfiltrirten Flüssigkeit die andern Substanzen zu bestimmen.

Wenn die Metalle der genannten Oxyde im reinen Zustande mit Selen verbunden sind, so wird die Verbindung in Salpetersäure oder Königswasser in der Wärme aufgelöst. Die Metalle werden zwar dadurch früher oxydirt, als das Selen, doch löst sich dies bei längerer Digestion ebenfalls vollkommen auf. Bevor man schweflichtsaures Alkali zu der Auflösung setzt, muß die Salpetersäure aus der Auflösung entfernt werden.

Ist hingegen, statt der selenichten Säure, Selensäure mit Alkalien, Erden, oder jenen genannten Metalloxyden verbunden, so kann die Abscheidung des Selens weder durch schweflichte Säure, noch durch Schwefelwasserstoffgas geschehen, weil beide ohne Wirkung auf Selensäure sind. Dann muß man entweder die Auflösung so lange mit Chlorwasserstoffsäure kochen, bis die Selensäure zu selenichter Säure reducirt worden ist, oder man fällt, was besser ist, unmittelbar die Selensäure durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde als selensaure Baryterde, aus deren Gewicht man die Menge der Selensäure bestimmt.

Hat man hingegen eine selensaure Verbindung zu analysiren, die in Wasser und in Säuren unlöslich ist wie z. B. selensaure Baryterde, so muß man in ihr durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure die Selensäure zu selen-

nic

nichter Säure reduciren. Da die im Wasser unlöslichen selenichtsauren Salze in Säuren auflöslich sind, so ist jene Reduction vollständig erfolgt, wenn die Verbindung sich in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst hat.

Die Reduction der Selensäure in den in Säuren unlöslichen Verbindungen zu selenichter Säure, auf diese Weise, erfolgt indessen oft äußerst langsam. Es ist daher in fast allen Fällen besser, hierbei folgende Methode anzuwenden: Man mengt eine gewogene Quantität der unlöslichen Verbindung mit der vierfachen Menge von kohlsaurem Kali oder Natron in einem Platintiegel zusammen, und schmilzt das Gemenge. Die geschmolzene Masse behandelt man mit Wasser, welches selensaures und überschüssiges kohlsaures Natron auflöst, und die Erde im kohlsauren Zustand ungelöst zurückläßt. Die Auflösung wird durch Salpetersäure sauer gemacht, und aus ihr die Selensäure als selensaure Baryterde gefällt.

Trennung der selenichten Säure und der Selensäure von den Oxyden des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des Bleies und des Cadmiums. — Man trennt die selenichte Säure von diesen Oxyden mittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniak. War die Verbindung unlöslich, so sucht man sie durch eine Säure aufzulösen. Man übersättigt darauf die Auflösung mit Ammoniak, und versetzt sie mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak; hierin löst sich das Schwefelselen auf, während die Schwefelverbindungen der übrigen Metalle gefällt werden. Die so bewirkte Trennung des Selens von den meisten der genannten Metalle ist der durch schweflichte Säure vorzuziehen, da mehrere Oxyde jener Metalle durch schweflichte Säure reducirt werden. — Wenn selenichte Säure und Bleioxyd in einer salpetersauren Auflösung enthalten sind, so darf die Verbindung nur durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak getrennt werden; denn fällt man aus der salpetersauren Auflösung das Bleioxyd durch kohlsau-

res Ammoniak, so enthält, selbst bei einem großen Ueberschusse des Fällungsmittels, der Niederschlag noch eine selenichte Säure. Auch wenn man aus der Auflösung des Bleioxyd durch Schwefelsäure fällt, muß man, um die ganze Menge des schwefelsauren Bleioxyds zu erhalten, die Auflösung bis zur Trockniß verdampfen, und die trockene Masse so lange erhitzen, bis die freie Säure, sowohl die selenichte Säure, als auch die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure, vollständig entfernt worden ist. Bei einer solchen Analyse kann daher die Quantität des Selen nicht bestimmt werden.

Bei diesen Trennungen mittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniak verfährt man auf dieselbe Weise, wie bei der Trennung der Oxyde des Antimons und Arseniks von den genannten Metalloxyden; die weitere Beschreibung derselben findet man S. 268. und S. 311. Obgleich das Schwefelselen sich leicht im Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöst, so ist es doch gut, einen Ueberschuß davon zu der mit Ammoniak übersättigten Auflösung hinzusetzen, und die Metalle längere Zeit warm damit digeriren zu lassen. Man filtrirt dann die ungelösten Schwefelmetalle und süßt sie mit Wasser aus, zu welchem Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzugesetzt worden ist. hierauf bestimmt man die Quantität der darin enthaltenen Metalle nach Methoden, die schon früher angegeben sind. Die Auflösung im Schwefelwasserstoff-Ammoniak macht man durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure schwach sauer, wodurch Schwefelselen gefällt wird, wenn in der Auflösung selenichte Säure enthalten war. Man filtrirt darauf das Schwefelselen, und oxydirt es noch feucht durch Königswasser, worauf man aus der Auflösung auf die Weise, wie es oben angeführt worden ist, das Selen durch schweflichtsaures Alkali reducirt. — Trennt man Quecksilber auf diese Weise von Selen, so ist es nöthig, erst nach dem vollständigen Erkalten das

Schwefelquecksilber von der Auflösung des Schwefelselens abzufiltriren.

Auf dieselbe Weise können übrigens noch Mangan, Eisen, Zink und Kobalt vom Selen getrennt werden.

War indessen in der Auflösung nicht selenichte Säure, sondern Selensäure mit den oben genannten Oxyden verbunden, so kann, wenn letztere durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt worden sind, aus der von den ungelösten Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit, mittelst verdünnter Säure, kein Schwefelselen gefällt werden.

weil die Selensäure durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht in Schwefelselen verwandelt wird. Die Selensäure aber wird aus sauren Auflösungen auf die oben angeführte Weise durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde gefällt und als selensaure Baryterde bestimmt, weshalb es nicht nöthig ist, die Basen von der Selensäure durch Schwefelwasserstoff Ammoniak zu trennen.

Ist eine Verbindung der Selensäure mit den genannten Metalloxyden, welche aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden können, in Wasser auflöslich, so fällt man aus dieser Auflösung die Selensäure durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde. Man kann aber auch durch Schwefelwasserstoff die Metalloxyde als Schwefelmetalle fällen, da die Selensäure durch dieses Gas nicht in Schwefelselen verwandelt wird; die Selensäure bleibt dann aufgelöst und wird in der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt. Bei Anwendung dieser Methode darf man nicht Chlorwasserstoffsäure zu der Auflösung setzen, weil dadurch etwas Selensäure in selenichte Säure verwandelt werden könnte, die Schwefelselen erzeugt, wenn durch die Auflösung Schwefelwasserstoffgas geleitet wird.

Diese Methode ist besonders bei der Analyse solcher selensaurer Salze anzuwenden, die im Wasser un-

löslich sind, und deren Base durch Schwefelwasserstoffgas in Schwefelmetall verwandelt wird, wie z. B. das selenensaure Bleioxyd. Man schüttet die Verbindung, nachdem sie sehr fein gepulvert worden ist, in ein Gefäß mit Wasser, und leitet durch das Gemenge so lange ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, als noch etwas davon absorbirt wird. Das Schwefelblei wird dann abfiltrirt, die Selenensäure befindet sich in der Flüssigkeit.

Trennung des Selen von Metallen. — Die Verbindungen des Selen mit Metallen werden durch Salpetersäure, oder durch Königswasser aufgelöst. Das Metall wird dadurch in Oxyd, das Selen in selenichte Säure verwandelt. Es bildet sich hierbei keine Selenensäure. Man trennt aus der Auflösung die selenichte Säure von den Metalloxyden nach oben angeführten Methoden.

Die Trennung des Selen von den Metallen kann man noch sehr gut dadurch bewirken, daß man Chlorgas über die Verbindung leitet, und durch Erhitzen das flüchtige Chlorselen von den andern nicht flüchtigen Chlormetallen abdestillirt. Die Selenmetalle lassen sich weit besser und in weit kürzerer Zeit durch Chlor zersetzen als die Antimon- und Arsenikmetalle, weshalb diese Methode der Zersetzung bei Analysen von Selenmetallen sehr anzurathen ist. Man bedient sich dazu eines eben solchen Apparats, wie S. 183. abgebildet ist. Es ist gut, wenn die Glasröhre, welche an die Glaskugel *e* angelöthet und rechtwinklicht gebogen ist, nicht von zu geringem Durchmesser ist. — Man bringt eine gewogene Menge der Selenverbindung in die Glaskugel *e*, und erwärmt dieselbe, wenn der Apparat zusammengesetzt und vollständig mit Chlorgas angefüllt worden ist, durch die kleinste Flamme die man mit einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzutritt hervorbringen kann. Das gebildete Chlorselen fängt gleich an sich zu verflüchtigen. Im Anfange bildet sich eine pomeranzengelbe, ölige Flüssigkeit von Selenchlor und fließt durch die Röhre in die Flasche *k*, welche

in dritten Theile mit Wasser angefüllt ist; hierin setzt sich Selen durch Zersetzung des Selenchlorürs ab, welches sich zwar nachher größtentheils in der Flüssigkeit durch das hindurchströmende Chlor wieder auflöst, doch bleibt oft ein kleiner Theil desselben als Kügelchen auf dem Boden der Flasche zurück. Nachher bildet sich nur Selenchlorid, das sich in der rechtwinklicht gebogenen Röhre condensirt, und diese verstopfen kann, wenn sie zu dünn ist. Es ist deshalb nothwendig, recht oft das gebildete Selenchlorid durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe weiter nach der Flasche zu treiben.

Die meisten Selenmetalle werden durch Chlorgas so leicht zersetzt, daß schon nach einer Stunde, wenn der ganze Apparat sich mit Chlorgas angefüllt hat, alles Selen bei einer Quantität der Verbindung von einigen Grammen vollständig in Chlorselen verwandelt ist. Wenn man nach die Flamme einer kleinen Spirituslampe das Selenchlorid so viel wie möglich von der Kugel weggetrieben hat, und man dann kein neues Selenchlorid sich mehr bilden sieht, ist die Operation beendet. Man läßt also die Kugel allmählig erkalten; nach dem Erkalten schneidet man den Theil der Röhre mit einer scharfen Feile ab, in welchem noch Selenchlorid enthalten ist, und läßt ihn in die Flasche *k* fallen, die man dann schnell verschließt.

Die in der Kugel zurückgebliebenen Chlormetalle werden nun ferner nach Methoden analysirt, die früher schon angegeben worden sind. Wenn bloß Blei mit dem Selen verbunden war, ist es gut, die Glaskugel erst mit Chlorblei, und nachher für sich allein zu wägen, wodurch man das Gewicht des Chlorbleies erfährt. Bei Gegenwart von Kupfer ist es indessen unnöthig, das Gewicht der Chlormetalle zu bestimmen. Enthielt die Verbindung Eisen, so findet sich ein Theil des Eisenchlorids mit den nicht flüchtigen Chlormetallen; ein anderer Theil desselben ist mit dem Selenchlorid verflüchtigt worden.

Die Flüssigkeit der Flasche *k* wird so lange erwärmt, bis das freie Chlor sich verflüchtigt hat; darauf setzt man Chlorwasserstoffsäure zu derselben, und fällt das Selen durch schweflichtsaures Alkali. So leicht es indessen ist, das Selen aus einer Auflösung von selenichter Säure durch schweflichte Säure vollständig zu fällen, so schwierig geschieht dies, wenn durch eine Auflösung von Selenchlorid in Wasser lange Zeit Chlorgas geströmt hat. Die Auflösung von selenichter Säure färbt sich durch Zusatz von schweflichter Säure nach einigen Augenblicken zinnoberroth; in jener Auflösung erhält man aber oft durch schweflichte Säure sogleich gar keinen Niederschlag, woraus hervorgeht, daß sich Selensäure gebildet hat. Erst durch lange anhaltendes Kochen mit Chlorwasserstoffsäure kann man es dahin bringen, daß das Selen vollständig durch schweflichtsaures Alkali gefällt wird. Die vom reducirten Selen abfiltrirte Flüssigkeit muß man noch längere Zeit aufbewahren, von Neuem mit Chlorwasserstoffsäure kochen, und dann mit schweflichtsaurem Alkali versetzen, um zu sehen, ob alles Selen vollständig reducirt worden ist. Wenn in der Selenverbindung Eisen enthalten war, bestimmt man in der vom Selen abfiltrirten Flüssigkeit die Menge des Eisens, welche bei der Analyse mit dem Selenchlorid überdestillirt worden ist.

Diese Methode der Analyse ist besonders vorthellhaft anzuwenden, wenn die Selenverbindung Blei enthält. Es ist dann nur nothwendig, die Verbindung bei der Behandlung mit Chlorgas nicht zu stark, sondern sehr vorsichtig zu erhitzen, weil sonst etwas Chlorblei mit dem Chlorselen verflüchtigt werden könnte.

Enthält die Selenverbindung Quecksilber, was sehr häufig der Fall ist, so wird dies bei dieser Methode in Quecksilberchlorid verwandelt, das sich mit dem Selenchlorid verflüchtigt und in der Flüssigkeit der Flasche auflöst. Man trennt dasselbe vom Selen auf die oben angeführte Weise.

Man kann die Verbindungen des Selens mit vielen Metallen noch nach einer andern Methode untersuchen. Man schmilzt sie im gepulverten Zustande mit einem Gemenge von salpetersaurem und kohlsaurem Alkali, bis sie vollständig oxydirt worden sind. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, welches selensaures, kohlsaures und das unzersetzte salpetersaure Alkali auflöst, aus welcher Auflösung man, nach Uebersättigung derselben mittelst Salpetersäure, die Selensäure durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde als selensaure Baryterde fällt. — Das oxydirte Metall bleibt bei der Behandlung mit Wasser ungelöst, wenn es im kohlsauren Alkali unauflöslich ist, was bei den meisten der Fälle der Fall ist. Nach dem Aussüßen wird es in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und die Menge desselben nach Methoden bestimmt, die im Vorbergehenden angeführt worden sind.

Trennung des Selens vom Zinn, Antimon und Arsenik. — In Auflösungen können die Oxyde dieser Metalle von der selenichten Säure auf die Weise getrennt werden, daß man letztere durch schweflichte Säure reducirt, durch welche die Oxyde der andern Metalle nicht reducirt werden. Ist Selensäure von diesen getrennt, so wird dieselbe durch Chlorwasserstoffsäure in selenichte Säure verwandelt, und diese dann durch schweflichte Säure reducirt. — Aus der vom reducirten Selen getrennten Flüssigkeit werden die Oxyde der oben genannten Metalle nach Methoden bestimmt, die im Vorbergehenden angegeben sind.

Die Selensäure kann ferner noch auf die Weise von der Arseniksäure in Auflösungen getrennt werden, daß man zu diesen eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde und freie Salpetersäure hinzufügt, durch welche letztere die arseniksaure Baryterde, nicht aber die selensaure Baryterde, aufgelöst wird. Letztere wird durch Filtration getrennt, ihrem Gewichte nach bestimmt, und aus demselben das der Selensäure berechnet.

Sollten in Auflösungen Selensäure mit Oxyden des

Antimons oder des Zinns, so wie mit arsenichter Säure enthalten sein, so muß man freilich suchen, diese in Chlorkohlwasserstoffsäure aufzulösen, und die Selensäure aus der verdünnten sauren Auflösung (welche bei Gegenwart von Antimonoxyden vor der Verdünnung mit Weinsteinlösung versetzt wird) als selensaure Baryterde zu fällen. Man muß eine Erwärmung vermeiden, weil durch diese ein Theil der Selensäure zu selenichter Säure reducirt werden könnte.

Die metallischen Verbindungen des Selen mit dem Arsenik können mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali so lange geschmolzen werden, bis sie vollständig oxydirt worden sind. Die geschmolzene Masse wird in Wasser aufgelöst, die Auflösung mit Salpetersäure und mit salpetersaurer Baryterdeauflösung versetzt, und die gefällte selensaure Baryterde abgeschieden.

Enthält indessen eine Verbindung von Selen und Arsenik nicht noch eine bedeutende Menge anderer Metalle, so ist es schwer, beim Schmelzen derselben mit kohlensaurem und salpetersaurem Alkali einen Verlust zu vermeiden, selbst wenn man eine bedeutende Menge von kohlensaurem Alkali angewandt hat. Bei genauen Untersuchungen ist es daher zweckmäßiger, die Verbindung mit Salpetersäure, oder auch mit Königswasser ganz oder größtentheils zu oxydiren, zu der Auflösung, wenn sie noch eine hinreichende Menge freier Salpetersäure enthält, kohlensaures Natron vorsichtig im Uebermaasse hinzuzufügen, das Ganze bis zur Trockniß abzdampfen und zu schmelzen. Die geschmolzene Masse behandelt man wie es angeführt worden ist.

Trennung des Selen vom Tellur. — Sind beide bei einer Analyse gemeinschaftlich durch schwache Säure gefällt worden, so schmilzt man sie mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali bei nicht zu hoher Temperatur, setzt zu der Auflö-

zung der geschmolzenen Masse Salpetersäure und salpetersaure Baryterde, und trennt die ungelöste selensaure Baryterde von der aufgelösten tellursauen Baryterde durch's Filtrum. In der filtrirten Auflösung wird die Tellursäure durch Chlorwasserstoffsäure in tellurichte Säure verwandelt, und diese durch schweflichte Säure reducirt.

Beim Schmelzen des Selens und Tellurs mit kohlen-saurem und salpetersaurem Alkali kann indessen leicht ein Verlust entstehen. Es ist daher besser, das tellurhaltige Selen mit Salpetersäure, oder auch mit Königswasser zu behandeln, und wenn der größte Theil desselben oxydirt worden und eine bedeutende Menge freier Salpetersäure noch vorhanden ist, kohlen-saures Natron im Uebermaasse hinzuzufügen, das Ganze abzdampfen, und die abgedampfte Masse zu schmelzen. Die geschmolzene Masse wird auf die so eben angeführte Weise behandelt.

Ist in einer Auflösung selenichte Säure von tellurichter Säure zu trennen, so wird dieselbe bis zur Trockniß abgedampft, und die trockene Masse mit kohlen-saurem und salpetersaurem Alkali auf die angeführte Weise behandelt. Eben so verfährt man mit festen Verbindungen, die selenichte Säure enthalten.

Bestimmung der Mengen von selenichter Säure und von Selensäure, wenn beide zusammen vorkommen. — Die Quantität der Selensäure und selenichten Säure, wenn beide zusammen in einer Auflösung enthalten sind, läßt sich leicht bestimmen. Man bestimmt zuerst die Menge der Selensäure in der durch Salpetersäure sauer gemachten Flüssigkeit als selensaure Baryterde, und findet dann die Menge der selenichten Säure durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch schweflichte Säure.

XLII. Schwefel.

Bestimmung des Schwefels. — Die quantitative Bestimmung des Schwefels kann mit großer Genauigkeit geschehen; man verwandelt den Schwefel in Schwefelsäure, fällt diese durch ein Baryterdesalz, und berechnet aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsauren Baryterde den Gehalt an Schwefel. Es wird zu dem Ende die Verbindung des Schwefels gewöhnlich mit Salpetersäure oder Königswasser digerirt; sie oxydirt sich dann und löst sich in der Säure auf. Der Schwefel wird durch das Uebermaafs der hinzugesetzten Säure in Schwefelsäure und nie in eine niedrigere Oxydationsstufe umgewandelt; es erfordert indessen die gänzliche Verwandlung des Schwefels in Schwefelsäure viel Säure und eine sehr lange Digestion in der Wärme. In fast allen Fällen oxydirt sich das mit dem Schwefel verbundene Metall weit früher, als der Schwefel; gewöhnlich hat sich die ganze Menge des entstandenen Oxyds schon aufgelöst, während der größte Theil des Schwefels noch ungelöst ist, und nach längerer Digestion in der Wärme als zusammengebackene, gelbe Klumpen, nach kürzerer oft als gelbes Pulver auf dem Boden des Gefäßes liegt. Da eine vollkommene Oxydation des Schwefels zu lange Zeit erfordern würde, so verdünnt man die Auflösung mit Wasser, wenn sich der Schwefel mit seiner eigenthümlichen gelben Farbe abgeschieden hat, und filtrirt diesen auf einem genau gewogenen Filtrum. Darauf süßt man den Schwefel aus und trocknet ihn bei der gelindesten Wärme so lange, bis er nichts mehr an Gewicht verliert. Aus der vom Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die gebildete Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum, und berechnet aus dem Gewichte der schwefelsauren Baryterde die darin enthaltene Menge Schwefel.

Die Summe beider gefundenen Schwefelmengen giebt den Gehalt an Schwefel in der untersuchten Substanz.

Wenn man eine schwefelhaltige Substanz durch rauchende Salpetersäure oxydirt, ist die Einwirkung weit heftiger, als wenn statt derselben eine schwächere Säure oder wenigswasser angewandt wird. Pulvert man die Schwefelverbindung, und behandelt sie dann mit einem hinlänglichen Ueberschuß von rauchender Salpetersäure, so scheidet sich gewöhnlich kein Schwefel aus, sondern die ganze Menge desselben wird in Schwefelsäure verwandelt. Man bedient sich indessen der rauchenden Salpetersäure nicht immer, da die Anwendung derselben viel Vorsicht erfordert. Um zu verhüten, daß bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure etwas der Verbindung durch Wegbleiben verloren geht, bringt man dieselbe am besten in einen geräumigen Kolben, und gießt dann die rauchende Säure in kleinen Portionen durch einen Trichter hinein; man darf nicht eher eine neue Menge der Säure hinzugeben, als bis die jedesmal entstehende heftige Einwirkung nachgelassen hat. Darauf erwärmt man, setzt viel Wasser zu der oxydirten Masse, und fällt, wenn aller Schwefel sich aufgelöst hat, die entstandene Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum.

Sicherer noch verfährt man bei der Oxydation der untersuchenden Schwefelverbindung auf die Weise, daß man dieselbe im gepulverten Zustande in einer kleinen Glasröhre, die einen etwas breiten Durchmesser hat und an einem Ende zugeschmolzen ist, abwägt, und sie dann in eine Flasche bringt, welche die gehörige Menge von rauchender Salpetersäure enthält, und diese dann schnell mit einem gut passenden Glasstöpsel verschließt. Ist hierbei nöthig, daß die Flasche von ziemlich großem Inhalt sei, weil sonst leicht der Stöpsel bei der starken Einwirkung der Säure auf die Schwefelverbindung geworfen werden, oder überhaupt die Flasche entzwei

gehen kann. Nach der Einwirkung wird die Flasche erwärmt, nachdem der Stöpsel abgenommen worden ist.

Die schwefelsaure Baryterde, die bei diesen Operationen erhalten wird, läßt sich weit schwerer aussüßen als es sonst der Fall ist, weil durch die Gegenwart der Salpetersäure und durch den Ueberschuß des Baryterdesalzes zugleich etwas salpetersaure Baryterde niederschlagen worden ist, die nur durch langes Aussüßen mit heißem Wasser von der schwefelsauren Baryterde getrennt werden kann. Bei dem Aussüßen dieser schwefelsauren Baryterde ereignet es sich sehr oft, daß, nachdem die saure Flüssigkeit klar abfiltrirt worden ist, das Aussüßungswasser milchicht durch's Filtrum läuft. Man muß deshalb das Filtrum für diese schwefelsaure Baryterde von nicht zu feinem, sondern von mehr dichteren Papier wählen; das Milchichtwerden aber vermeidet man in den meisten Fällen auf folgende Weise: Man gießt, nachdem die schwefelsaure Baryterde sich vollständig in der sauren Flüssigkeit gesenkt hat, diese erst durch's Filtrum doch so, daß ein kleiner Theil derselben, ungefähr eine Schicht von einer oder zwei Linien, mit der schwefelsauren Baryterde im Becherglase zurückbleibt. Auf diese gießt man darauf eine bedeutende Menge von heißem Wasser, rührt Alles gut um, und läßt das Wasser mit der schwefelsauren Baryterde an einem warmen Orte längere Zeit mit einander digeriren. Das Wasser gießt man durch's Filtrum und läßt eine kleine Menge der schwefelsauren Baryterde, welche wiederum mit einer neuen Menge von heißem Wasser auf die erwähnte Weise behandelt wird. Man wiederholt dies noch ein oder einige Male, und bringt dann die milchichte Mischung von schwefelsaurer Baryterde mit Wasser auf's Filtrum. Immer muß man indessen die Vorsicht anwenden, nach dem Abfiltriren der klaren Flüssigkeit das Aussüßungswasser in ein anderes Glas laufen zu lassen, und wenn dasselbe trübe abläuft, nicht eine große Meng

von Flüssigkeit noch einmal zu filtriren. Besonders wird das trübe Aussüßungswasser nur durch sehr oft erneuertes Filtriren erst klar. Kleine Mengen von suspendirter schwefelsaurer Baryterde setzen sich in dem Aussüßungswasser erst nach einiger Zeit ab.

Der fernere Gang der Analyse bei gewöhnlichen Untersuchungen von Schwefelverbindungen ist ganz einfach; man hat nur noch in der abfiltrirten Flüssigkeit die andern in Salpetersäure oder Königswasser aufgelösten Oxyde zu bestimmen. Da aber die zum Fällern der Schwefelsäure überschüssig angewandte Baryterde Irrungen hervorbringen kann, so ist es am besten, zuerst diese aus der Flüssigkeit zu entfernen. Man setzt daher Schwefelsäure zu der Auflösung, doch vermeidet man einen großen Ueberschuß dieser Säure; darauf filtrirt man die erhaltene schwefelsaure Baryterde ab, und wirft sie nach dem Aussüßen fort. Das Aussüßen dieser schwefelsauren Baryterde geschieht leicht, da sie wegen des Ueberschusses von Schwefelsäure nicht mit salpetersaurer Baryterde gemengt sein kann. Wenn dies geschehen ist, fällt man die in der Auflösung enthaltenen Oxyde.

Trennung des Schwefels vom Kupfer, Cadmium, Nickel, Kobalt, Zink, Eisen und Mangan. — Nach der beschriebenen Methode können die meisten der verschiedenen Verbindungen des Schwefels mit Metallen untersucht werden. Die Verbindungen des Schwefels mit den genannten Metallen werden alle auf die eben beschriebene Weise behandelt, doch dürfen manche derselben, namentlich die Verbindungen des Schwefels mit Mangan, und auch einige Verbindungen des Schwefels mit Eisen, nur mit einer etwas starken und wo möglich heißen Salpetersäure, oder mit starkem und heißem Königswasser übergossen werden; bei Anwendung einer sehr schwachen Säure könnte in der Kälte leicht eine schwache Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas statt finden, wodurch ein Verlust an Schwefel entstehen würde. Auch

ist es besser, die genannten Verbindungen gepulvert und nicht in ganzen Stücken anzuwenden, weil diese sich zuerst nur auf der Oberfläche oxydiren und dann in einer Kruste von Schwefel überziehen, wodurch oft ein Theil der Verbindung gegen die Einwirkung der Säure geschützt wird.

Der Schwefel, der sich bei diesen Analysen abscheidet, ist im Anfange gewöhnlich von grauer Farbe. Man darf ihn nie früher abfiltriren, als bis durch fortgesetzte Digestion die Farbe desselben rein gelb geworden ist. Wenn man das Gewicht des Schwefels nach vollständigem Trocknen auf dem gewogenen Filtrum bestimmt hat, muß man ihn verbrennen, um zu sehen, ob er auch ganz rein gewesen ist. Man nimmt zu dem Ende so viel von dem Filtrum, als sich davon trennen läßt, und erhitzt den Schwefel in einem kleinen tarirten Porcellantiegel stark, wodurch er sich verflüchtigt und verbrennt. Bleibt ein feuerbeständiger Rückstand, so bestimmt man das Gewicht desselben; er besteht gewöhnlich aus dem Oxyde des Metalls, mit welchem der Schwefel verbunden war, oft in dessen auch, wenn man die in der Natur vorkommenden Schwefelverbindungen untersucht, aus Quarz oder aus anderer Bergart. Das Oxyd war natürlich als Schwefelmetall in dem ausgeschiedenen Schwefel enthalten, das Schwefelmetall ist aber durch Glühen beim Zutritt der Luft in basisch schwefelsaures Oxyd verwandelt, welches bei einer sehr starken Hitze, da die Quantität desselben gewöhnlich nur geringe ist, fast immer die Schwefelsäure ganz verloren hat. Man berechnet aus dem Gewichte des zurückgebliebenen Oxyds die darin enthaltene Menge des Metalls, und zieht diese von der gefundenen Schwefelmenge ab, wodurch erst der wahre Gehalt an Schwefel in der Verbindung gefunden wird. Das Oxyd löst man darauf in Chlorwasserstoffsäure auf, wobei die geringe Menge der Bergart, oder auch Kieselsäure zurückbleibt, die man dann abfiltrirt und dem Gewichte nach

bestimmt. Letztere pflegt sowohl in den in der Natur gefundenen, als auch manchmal in den künstlichen Schwefelverbindungen enthalten zu sein. Die Auflösung der kleinen Menge des Oxyds wird mit einer Auflösung von einem Baryterdesalz versetzt, um zu sehen, ob vielleicht noch Schwefelsäure in dem geglühten Rückstande enthalten gewesen ist. Hat sich wirklich dadurch schwefelsaure Baryterde gebildet, so bestimmt man die darin befindliche Menge Schwefelsäure, und zieht diese von der gefundenen Menge des Oxyds ab; dann bestimmt man in dieser kleinen Menge Schwefelsäure den Gehalt an Schwefel, und legt diesen zu der früher erhaltenen Schwefelmenge hinzu. — Ich wiederhole indessen, dafs man in den geglühten Oxyden gewöhnlich selten Schwefelsäure finden wird, wenn die Mengen derselben sehr gering sind, und wenn man eine starke Glühhitze angewandt hat. Ist die Menge des zurückgebliebenen Oxyds gröfser, und übersteigt sie die Menge von einem bis zwei Centigrammen, bei einigen Grammen der angewandten Schwefelverbindung, so war der abgeschiedene und gewogene Schwefel gewifs nicht von rein gelber Farbe.

Wenn bei der Oxydation eines Schwefelmetalles durch Salpetersäure oder Königswasser der Schwefel sich als zusammenhängende Massen von gelber Farbe abgeschieden hat, und es möglich ist, die saure Auflösung durch Abgiefsen von demselben zu trennen, so ist es sehr vortheilhaft, das Filtriren durch ein gewogenes Filtrum ganz zu vermeiden, da das Wägen eines Filtrums, und einer Substanz mit demselben, immer mit Unannehmlichkeiten verknüpft ist. Man wäscht den Schwefel mit vielem warmen Wasser ab, trocknet ihn im Becherglase selbst, aber bei einer Hitze, bei welcher er nicht schmelzen kann, wägt ihn in einem kleinen Porcellannäpfchen, bis er nicht mehr an Gewicht verliert, und verbrennt ihn in demselben.

Statt der ausführlich beschriebenen Methode können

nicht nur die genannten, sondern fast alle Schwefelmetalle auf folgende Weise analysirt werden. Man mengt eine gewogene Menge der fein gepulverten Schwefelverbindung mit dem Dreifachen von gepulvertem salpetersauren Kali oder Natron, zu welchem man fast eben so viel kohlensaures Natron gesetzt hat. Das Schmelzen geschieht am besten in einem Porcellantiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt. Durch die Oxydation, vermittelt des salpetersauren Alkali's, ist aller Schwefel in Schwefelsäure verwandelt worden. Das Wasser löst schwefelsaures, unzersetztes salpetersaures, salpetrichsaures und kohlensaures Alkali auf, während die Metalle im oxydirten Zustand ungelöst zurückbleiben. Nach der Aussüßen werden diese in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und nach Methoden getrennt und bestimmt, die in Vorhergehenden angeführt sind. Die Auflösung wird mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und durch Zusatz von Chlorbaryum die Schwefelsäure gefällt.

Auf diese Weise können nur die Schwefelmetalle nicht gut behandelt werden, die einen großen Ueberschuß von Schwefel enthalten, und einen Theil desselben durch bloßes Erhitzen verlieren. Bei diesen ist die Einwirkung beim Schmelzen zu stark, so daß ein Verlust dadurch entstehen kann. Auch wenn dieselben Bergart enthalten, kann diese nicht gut bestimmt werden.

Andere Schwefelverbindungen erfordern bei der Analyse eine etwas andere Behandlungsart.

Trennung des Schwefels vom Blei. — Die Verbindung des Bleies mit Schwefel wird, im gepulverten Zustande, durch rauchende Salpetersäure in schwefelsaures Bleioxvd verwandelt und auf die Weise behandelt, wie es S. 143. gezeigt worden ist. Will man indessen genau die Menge des Schwefels in einer Verbindung des Schwefels mit Blei erfahren, so ist es am besten, die Verbindung mit Chlorgas auf die Weise zu behandeln, wie

es in diesem Abschnitte weiter unten wird angegeben werden. Besonders auch ist es gut, diese Methode anzuwenden, wenn das Schwefelblei mit andern Schwefelmetallen verbunden ist. In diesem Falle wird oft die Analyse, wenn sie auf gewöhnliche Weise angestellt wird, etwas schwierig.

Behandelt man nämlich eine solche Schwefelverbindung mit Königswasser, so kann der sich ausscheidende Schwefel nicht nur schwefelsaures Bleioxyd, sondern auch Chlorblei enthalten. Man muß daher statt Königswasser nur Salpetersäure anwenden. Hat sich der Schwefel der Schwefelverbindung durch Behandlung mit dieser Säure nicht vollkommen oxydirt, was nur der Fall ist, wenn man rauchende Salpetersäure angewandt hat, so enthält der ausgeschiedene Schwefel schwefelsaures Bleioxyd. Man muß beide auf einem gewogenen Filtrum filtriren, wenn es nicht möglich ist, die saure Flüssigkeit und das Waschwasser durch Abgießen vom Bodensatze zu trennen, wie es oben angeführt worden ist. Nach dem Trocknen und Wägen wird dieser Bodensatz geglüht, um den Schwefel zu verbrennen, dessen Gewicht man durch den Gewichtsverlust findet. Das schwefelsaure Bleioxyd bleibt zurück und wird seinem Gewichte nach bestimmt. Aus demselben berechnet man sowohl die Menge des darin enthaltenen Bleioxyds, als auch die der Schwefelsäure, oder vielmehr die des Bleies und des Schwefels. — In der vom Schwefel und schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirten Flüssigkeit ist entweder keine Schwefelsäure enthalten, oder nur sehr geringe Spuren davon, weil die durch Oxydation des Schwefels entstandene Schwefelsäure mit dem Bleioxyd schwefelsaures Bleioxyd gebildet hat, von dem nur eine höchst geringe Menge aufgelöst werden kann. Man setzt deshalb zu dieser Flüssigkeit nur eine höchst geringe Menge einer Auflösung von salpetersaurer Baryterde, oder selbst auch von Chlorbaryum, vermeidet aber von letzterem einen Ueberschuß,

talle als Schwefelmetalle zu f
Methoden zu untersuchen, di
führlich angegeben sind.

Man kann in den meiste
ser Schwefelverbindungen auf
man sie mit salpetersaurem u
die oben angeführte Art beha

Trennung des Schwefel
Die Verbindung des Schwefel
durch reine Salpetersäure, nich
setzt. Der abgeschiedene Schw
ser, das mit einigen Tropfen S
worden ist, so lange ausgesüß
muthoxyd ausgewaschen worde
Auflösung wird erst durch ko
Wismuthoxyd gefällt; die hier
macht man durch Chlorwassers
und schlägt durch eine Auflös
Schwefelsäure nieder.

Trennung des Schwefel
Verbindungen des Schwefels m

hen werden muß, weil das entstandene schwefelsaure Silberoxyd im Wasser schwerlöslich ist. Um die Auflöslichkeit desselben zu befördern, kann man zu dem Aufschwemmungswasser einige Tropfen Salpetersäure hinzulegen.

Während dieser Untersuchung ist es nothwendig, mit Sorgsamkeit zu verhüten, daß in die salpetersaure Auflösung des Schwefelsilbers, oder der Substanz, die dasselbe enthält, nicht eine geringe Spur von Chlorwasserstoffsäure durch entwickelte saure Dämpfe im Laboratorium komme, weil dadurch der ausgeschiedene Schwefel Chlorsilber enthalten könnte.

Trennung des Schwefels vom Quecksilber. — Die Verbindungen des Schwefels mit Quecksilber können nur mit Königswasser behandelt werden, da bloße Salpetersäure sie nicht angreift. Sehr oft oxydirt sich hierbei die ganze Menge des Schwefels. Man fällt nun zuerst durch Chlorbaryum die Schwefelsäure, und bestimmt dann erst die Menge des Quecksilbers, was in diesem Falle, wegen der Anwesenheit der Salpetersäure, mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Am besten thut man dann, das Quecksilber durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zu fällen; eine Methode, die schon S. 180. angeführt worden ist.

Trennung des Schwefels vom Golde und Platin. — Aus den Verbindungen des Schwefels mit Gold und Platin wird durch Glühen der Schwefel verjagt; es bleiben dann die Metalle rein zurück, deren Menge bestimmt wird. Die Quantität des Schwefels findet man nun durch den Verlust.

Trennung des Schwefels vom Zinn. — Die Verbindungen des Schwefels mit dem Zinn oxydirt man durch Königswasser; besser ist es indessen, dieselben durch Chlorgas auf die Weise zu zerlegen, wie es weiter unten wird angeführt werden.

Trennung des Schwefels vom Titan. — Die

Verbindung des Schwefels mit Titan verwandelt man durch starkes Glühen beim Zutritt der Luft in Titansäure, und berechnet aus dem Gewichte der erhaltenen Säure die Zusammensetzung der Schwefelverbindung, wenn nämlich diese durchaus rein war. Will man hingegen unmittelbar die Menge des Schwefels in dieser Verbindung finden, so ist es am besten, sie mit rauchender Salpetersäure zu oxydiren, so daß aller Schwefel in Schwefelsäure verwandelt wird; man setzt dann Wasser hinzu und schlägt durch Ammoniak die Titansäure nieder. In hiervon abfiltrirte Flüssigkeit macht man durch Chlorwasserstoffsäure sauer und fällt durch Chlorbaryum die Schwefelsäure. — Man kann auch die Verbindung durch Chlorgas auf die Weise zerlegen, wie es weiter unten wird angeführt werden.

Trennung des Schwefels vom Antimon und Arsenik. — Die Verbindungen des Schwefels mit diesen, so wie noch mit andern Metallen, untersucht man nach Methoden, die schon früher in den Abschnitten angeführt worden sind, wo von diesen Metallen die Rede gewesen ist.

Trennung des Schwefels vom Tellur. — Wenn die Verbindung durch Königswasser zersetzt war, so muß der rückständige Schwefel lange mit demselben behandelt werden, damit er kein Tellur enthalte. Die Schwefelsäure scheidet man auf gewöhnliche Weise; die tellurichte Säure wird, nach Abscheidung der überschüssig hinzugefügten Baryterde, durch schwefellichtsaures Alkali reducirt.

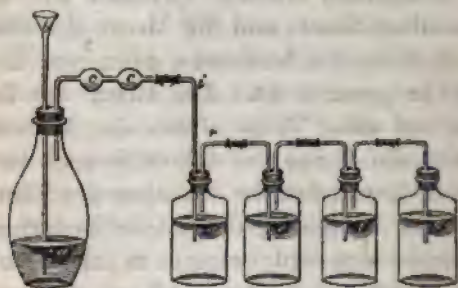
Trennung des Schwefels vom Selen. — Auch diese geschieht auf ähnliche Weise, wie die des Schwefels vom Tellur. Sollte die Verbindung durch Schmelzen mit salpetersaurem Alkali zu Selensäure und zu Schwefelsäure oxydirt worden sein, so werden diese nach einer Methode getrennt, welche weiter unten wird angeführt werden.

Trennung des Schwefels von den Metallen der Alkalien und Erden. — Die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen der Alkalien und der alkalischen Erden sind deshalb schwer zu untersuchen, weil sie ihnen, selbst bei Behandlung mit solchen Säuren, die sie am besten oxydiren, Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird. Es glückt nicht immer, sie durch rauchende Salpetersäure so zu oxydiren, daß dabei kein Verlust stattfindet, da selbst diese Säure oft Spuren von Schwefelwasserstoffgas aus ihnen entwickelt. Am besten und ohne Verlust geschieht die Oxydation auf die Weise, daß man die alkalische Schwefelverbindung in einem Gläschen abmisst, und dasselbe mit der rauchenden Salpetersäure in einer großen Flasche in Berührung bringt, die darauf möglichst schnell mit einem gut passenden Glasstöpsel verschlossen wird, wie dies schon oben, S. 347., angegeben ist.

Die Analyse dieser Verbindungen, wenn dieselben in Auflösungen enthalten sind, geschieht auf die Weise, daß man sie durch eine Säure zersetzt; das entstehende Oxyd des alkalischen Metalles verbindet sich dann mit der angewandten Säure, und die Menge desselben kann darauf nach Methoden bestimmt werden, von denen früher die Rede gewesen ist. Die Menge des Schwefels findet man auf diese Weise durch den Verlust. Will man indessen die Menge des Schwefels auch bestimmen, so pflegt man gewöhnlich das Volumen des Schwefelwasserstoffgases zu bestimmen, das bei der Zersetzung durch die Säure entbunden wird; besser ist es jedoch, den Schwefel an ein Metall zu binden, und aus dem gebildeten Schwefelmetall den Gehalt an Schwefel zu berechnen.

Man wendet in einigen besonderen Fällen folgende Methode hierzu an: Man thut die Auflösung des gewonnenen Schwefelmetalles, oder auch die trockene Verbindung des Schwefels mit dem Metall eines Alkali's oder einer alkalischen Erde, wenn man dieselbe nicht durch

rauchende Salpetersäure zersetzen will, in eine Flasche *a*, welche, wie alle übrigen Flaschen des Apparats, von geringer Gröfse sein mufs. Diese verschließt man luftdicht mit einem Korce, durch welchen, wie bei einer gewöhnlichen Gasentbindungsflasche, der Hals eines Trichters beinahe bis auf den Boden der Flasche geht; außerdem wird noch eine Gasentbindungsröhre dadurch geleitet. Diese Gasentbindungsröhre wird durch eine Cautschuckröhre mit einer andern Glasröhre *i* verbunden; die Glasröhre *i* geht durch den Kork, womit die Flasche *d* luftdicht verschlossen ist, und steht einen Zoll tief unter der Flüssigkeit in derselben. Durch denselben Kork geht noch eine andere Röhre *r*. Die Flasche *d* ist bis $\frac{2}{3}$ ihres Volumens mit einer metallischen Auflösung gefüllt. Die Röhre *r* steht ungefähr einen halben Zoll über der Oberfläche der Flüssigkeit und ist ausserhalb der Flasche recht winklicht gebogen. Auf dieselbe Weise werden vier Flaschen, *d*, *e*, *f* und *g*, mit einander verbunden, doch geschieht dies so, dafs die letzte Flasche *g* nur lose und nicht luftdicht mit einem Korce bedeckt ist. Zu der me-



tallischen Auflösung, womit die Flaschen bis zu zwei Drittel ihres Volumens gefüllt werden, kann man eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyde wählen; aus dem Gewichte des erhaltenen und getrockneten Schwefelbleies berechnet man dann die Menge des zersetzten Schwefelwasserstoffgases. Besser ist es indessen, die Flaschen

einer Auflösung von Kupferchlorid zu füllen. In die ersten drei Flaschen, *d*, *e* und *f*, gießt man eine neutrale Auflösung desselben; in die vierte Flasche *g* thut man aber eine Auflösung von Kupferchlorid, die durch Ammoniak alkalisch gemacht worden ist, wodurch das Schwefelwasserstoffgas weit besser und schneller absorbirt wird, als durch eine bloße Kupferchloridauflösung.

Hat man keine Auflösung des Schwefelmetalles, sondern dasselbe im festen Zustande angewandt, so füllt man die Entbindungsflasche *a* so weit mit ausgekochtem Wasser, daß der Hals des Trichters *b* tief unter die Oberfläche desselben zu stehen kommt; darauf gießt man vorsichtig die Säure, welche die Zersetzung des Schwefelmetalles bewirken soll, in kleinen Portionen durch den Trichter *b*. Gewöhnlich wählt man hierzu verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure. Es entwickelt sich nun Schwefelwasserstoffgas; dies wird durch die Auflösung in den Flaschen absorbirt, wodurch sich Schwefelkupfer absondert. Man muß darauf sehen, daß das Gas sich nur sehr langsam entwickelt, weil bei dem raschen Strömen leicht etwas davon unabsorbirt entweichen kann. Eine langsame Entwicklung des Gases wird durch vorsichtiges Hinzugießen der Säure bewirkt; nothwendig ist es, daß die Glasröhren, die in die metallischen Auflösungen hineingehen, nicht sehr tief unter der Oberfläche der Flüssigkeit endigen.

Wenn die Entwicklung des Schwefelwasserstoffgases ganz aufgehört hat, ist noch der leere Raum der Entbindungsflasche *a* mit diesem Gase gefüllt; auch hat die saure Auflösung in derselben noch Schwefelwasserstoff aufgelöst. Damit so wenig wie möglich vom Gase in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, muß man zu dem zu untersuchenden Schwefelmetall vor der Zersetzung nur wenig Wasser gießen. Um aber alles Schwefelwasserstoffgas vollständig aus der Entbindungsflasche auszutreiben, muß man, nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat,

und die Auflösung in der Flasche durch hinzugesetzte Säure sehr sauer geworden ist, diese Flüssigkeit längere Zeit vorsichtig erhitzen, und darauf durch den Trichter vorsichtig nach und nach eine concentrirte Auflösung von kohlensaurem Ammoniak gießen. Hierdurch wird Kohlensäuregas entwickelt, welches alles Schwefelwasserstoffgas in die andern Flaschen treibt, worin es absorbiert wird.

Wenn dies geschehen ist, nimmt man den Apparat aus einander, und filtrirt das erhaltene Schwefelkupfer so schnell wie möglich. Man hat nicht nöthig es auszusüßen, sondern man oxydirt es, und fällt die gebildete Schwefelsäure durch ein Baryterdesalz. Aus dem Gewichte des erhaltenen schwefelsauren Baryterde bestimmt man die Menge des Schwefels, die in der zu untersuchenden Substanz vorhanden war. Damit aller Schwefel des Schwefelkupfers sich vollständig oxydirt, behandelt man dieselbe am besten mit rauchender Salpetersäure. Will man den Gebrauch derselben vermeiden und gewöhnliche Salpetersäure oder Königswasser anwenden, so muß man das Schwefelkupfer ohne Filtrum oxydiren, um den sich ausscheidenden Schwefel bestimmen zu können; dies läßt sich indessen nur schwer ausführen.

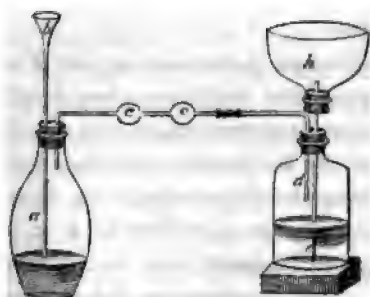
Statt der Kupferchloridauflösung darf man nicht eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, welches wohl feiler ist, anwenden. In diesem Falle müßte man das erhaltene Schwefelkupfer gut aussüßen; aber während des Aussüßens kann sich etwas davon oxydiren, was besonders leicht der Fall ist, wenn die Auflösung vorher ammoniakalisch gemacht worden ist.

Hat man eine Auflösung von essigsäurem Bleioxyd angewandt, so darf diese nicht ammoniakalisch gemacht worden sein, wenn man das erhaltene Schwefelblei wägen will, um aus dem Gewichte desselben die Menge des Schwefels zu bestimmen.

Diese Methode, den Schwefel in einer Substanz durch

Verwandlung in Schwefelwasserstoffgas zu bestimmen, ist besonders sehr gut anzuwenden, wenn außer dem Schwefelwasserstoffgas zugleich noch andere Gasarten entwickelt werden, die von der metallischen Auflösung, wenigstens von der in den drei ersten Flaschen, *d*, *e* und *f*, nicht absorbiert werden, wie z. B. Wasserstoffgas oder Kohlensäuregas.

Wenn man gewiß weiß, daß sich bei der Zersetzung nur Schwefelwasserstoffgas entwickelt, so kann man sich eines Apparats bedienen, der weniger zusammengesetzt ist. Die Flasche *a*, in welcher die Entbindung des Gases geschieht, ist so eingerichtet, wie beim vorigen Apparate. Durch den Kork, womit die Flasche luftdicht verschlossen ist, geht ebenfalls ein Trichter *b* mit sehr langem Halse beinahe bis auf den Boden des Gefäßes; auch führt dadurch eine Gasentbindungsröhre, die durch ein Cautschuckrohr mit einer andern Röhre *d* verbunden ist. Diese ist auch wieder rechtwinklicht gebogen, und geht durch einen Kork in die luftdicht verschlossene Flasche *e*, welche mit einer metallischen Auflösung halb angefüllt ist; es geht aber die Röhre *d* nicht



in die Flüssigkeit hinein, sondern endet ungefähr einen Zoll über der Oberfläche derselben. Außerdem geht nun noch eine gerade Glasröhre durch den Kork der Flasche *e*, die beinahe vom Boden derselben anfängt und ziemlich weit über den Kork hervorragt. Oberhalb des Korkes

ist diese Röhre mit einer Flasche *h* verbunden, deren Boden abgesprengt worden ist. Man kann hierzu ein sogenanntes großes Medicinglas mit abgesprengtem Boden anwenden. Die Verbindung wird so bewirkt, daß man die Oeffnung der Flasche *h* mit einem Kork schließt und durch diesen die gerade Glasröhre luftdicht hineinführt, so daß sie einige Linien aus dem Korne heraussteht.

Wenn der Apparat zusammengestellt ist, gießt man vorsichtig durch den Trichter *b* verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure in die Entbindungsflasche, und entwickelt dadurch Schwefelwasserstoffgas; dies geht in die Flasche *e*, und bewirkt, daß die metallische Auflösung in die Flasche *h* hinaufsteigt. Durch den Druck, den die Flüssigkeit in der Flasche *h* ausübt, wird das Schwefelwasserstoffgas in der Flasche *e* leicht absorbiert. Sobald kein Gas mehr entwickelt wird, erhitzt man nach und nach die saure Flüssigkeit in der Entbindungsflasche, und gießt nach dem Erkalten durch den Trichter *b* vorsichtig nach und nach etwas einer Auflösung von kohlen-saurem Ammoniak, damit sich Kohlensäuregas entwickelt, welches alles Schwefelwasserstoffgas aus der Entbindungsflasche fortreibt.

Zur metallischen Auflösung in der Flasche *e* wählt man am liebsten eine Auflösung von Kupferchlorid mit überschüssig hinzugesetztem Ammoniak, wodurch auch das nachher entwickelte Kohlensäuregas absorbiert wird. Wenn alles Schwefelwasserstoffgas vollständig absorbiert worden, und die Flüssigkeit aus der Flasche *h* in die Flasche *e* zurückgeflossen ist, nimmt man den Apparat vorsichtig aus einander. Das entstandene Schwefelmetall sammelt man dann, und behandelt es auf die oben angeführte Weise.

Bei diesen Operationen, wobei ein Schwefelmetall zersetzt worden ist, muß nun auch die Menge des Oxyd bestimmt werden, das in der Entbindungsflasche *a* durch

hinzugesetzte Säure aufgelöst worden ist. Es kann indessen bei dieser Zersetzung in der Entbindungs-
sche reiner Schwefel abgeschieden haben; dies geschieht
mer, wenn die Schwefelungsstufe des untersuchten Schwefel-
metalles höher ist, als die Oxydationsstufe, in welche
s Metall verwandelt wird. In diesem Falle muß man
rauf sehen, daß die Flüssigkeit in der Flasche *a* stets
er bleibt, selbst nach dem Zusatze von kohlenisaurem
ammoniak. Der ausgeschiedene Schwefel wird auf ei-
m gewogenen Filtrum abfiltrirt, getrocknet und gewo-
n. Dann erst wird die Menge des Oxyds bestimmt.
ewöhnlich geschieht dies auf die Weise, daß man die
lösung bis zur Trockniß abdampft und die trockene
asse glüht; nach Verjagung des ammoniakalischen Sal-
s besteht dann der Rückstand aus dem Oxyde, verbun-
n mit der angewandten Säure, oder aus dem Metalle
sselben, verbunden mit Chlor, wenn nämlich Chlorwas-
stoffsäure angewandt worden ist.

Hat man indessen eine größere Menge von dem zu
tersuchenden Schwefelmetalle, so thut man wohl daran,
ne neue gewogene Menge desselben durch eine Säure
zersetzen, bloß um die Menge des entstandenen Oxyds
bestimmen. In diesem Falle braucht man in der an-
ern Analyse bei der Bestimmung des Schwefelwasser-
offgases die Kohlensäure nicht aus kohlenisaurem Am-
moniak zu entwickeln, sondern kann hierzu auch kohlen-
ures Kali anwenden.

Wenn das zu untersuchende Schwefelmetall sich
chwierig wägen läßt, wird eine ungewogene Menge da-
on zersetzt. Durch das Verhältniß des gefundenen
xyds und des Schwefels findet man dann die Zusam-
ensetzung.

Die gewöhnlichste und beste Methode indessen, die
Menge des Schwefels in einem alkalischen auflöslichen
Schwefelmetall zu bestimmen, ist folgende: Man versetzt
die Auflösung in einer Flasche, die mit einem Glasstöp-

sel verschlossen werden kann, mit einem Uebermaafs einer Auflösung von Kupferchlorid, oder auch von einer Bleioxydauflösung. Nachdem das Schwefelkupfer oder das Schwefelblei sich vollkommen abgesetzt hat, filtrirt man dasselbe, und bestimmt aus demselben auf die Weise, wie es oben angeführt wurde, die Menge des Schwefels. Wenn man aus der vom Schwefelmetall abfiltrirten Flüssigkeit das Uebermaafs des Kupferchlorids oder der Bleioxydauflösung durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetall gefällt hat, kann man in der davon getrennten Flüssigkeit noch das alkalische Metall bestimmen, das darin als Chlorid oder als Oxyd enthalten ist.

Trennung des Schwefels von mehreren andern Metallen in zusammengesetzten Schwefelverbindungen. — Die Verbindungen des Schwefels mit den meisten Metallen können noch auf die Weise analysirt werden, daß man eine gewogene Menge der zu untersuchenden Verbindung in einem Apparate, wie S. 183. abgebildet worden ist, erhitzt, während Chlorgas darüber geleitet wird. Es destillirt Chlorschwefel ab, während die meisten Metalle, mit Chlor verbunden, zurück bleiben. Der Chlorschwefel wird eben so, wie es früher bei den flüchtigen Chlormetallen gezeigt worden ist, in eine Flasche geleitet, die bis zum vierten Theile ihres Volumens mit Wasser angefüllt ist.

Man muß bei diesen Analysen vorsichtig sein, und durchaus nicht zu schnell das Chlorgas hindurch strömen lassen. Der Chlorschwefel erzeugt bei seiner Zersetzung durch Wasser Schwefel und schweflichte Säure, welche sich vollständig in Schwefelsäure verwandelt, wenn der leere Raum der Flasche mit feuchtem Chlorgase angefüllt ist. Man muß daher nicht eher die zu untersuchende Verbindung erwärmen, als bis der ganze Apparat und auch der leere Raum der Flasche, die als Vorlage dient, mit Chlorgas angefüllt ist, was man durch die eigenthüm-

liche Farbe des Chlorgases sehr gut bemerken kann. Die Erwärmung geschieht durch die geringste Hitze, die man durch die Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge hervorbringen kann. Besonders gelinde Hitze muß man anwenden, wenn Blei in der zu untersuchenden Verbindung ist, weil durch starke Hitze Chlorblei mit den flüchtigen Chloriden verflüchtigt werden könnte. Der Schwefel, der sich bei der Zersetzung des Chlorschwefels abscheidet, sondert sich als Tropfen ab, die lange flüssig bleiben.

Außer Chlorschwefel destilliren noch die flüchtigen Chlorverbindungen der Metalle über; die nicht flüchtigen Chlormetalle bleiben in der Kugel zurück. Man treibt durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe die flüchtigen Chlormetalle und den Chlorschwefel immer weiter nach der Flasche zu, worin sie durch das in ihr befindliche Wasser aufgelöst und zersetzt werden. Wenn sich keine flüchtige Chlorverbindungen von der Glaskugel aus mehr bilden, ist die Operation beendet; man hört alsdann nach und nach mit der Erhitzung der Glaskugel auf, und nimmt nach dem vollständigen Erkalten den Apparat auseinander. Die flüchtigen Chlormetalle müssen vorher so weit von der Glaskugel entfernt worden sein, daß die Glasröhre bis *h* (S. 183.) möglichst frei davon ist; man schneidet dann mit einer scharfen Feile bei *h* die Glasröhre, oder sprengt dieselbe mit einer Sprengkohle ab, und läßt das untere Ende in die Flasche *k* fallen. Hierauf muß man sogleich die Flasche mit einem gut passenden Glasstöpsel verschließen; denn die in dem untern Theile der Glasröhre befindlichen Chlormetalle werden durch das Wasser in der Flasche *k* plötzlich zersetzt, wobei, vorzüglich wenn eine beträchtliche Menge Chlorschwefel mit zersetzt wird, eine solche Erwärmung entsteht, daß ein Theil davon leicht als Dampf entweicht, ehe noch das Wasser darauf einwirken kann. Sind noch kleine Mengen der flüchtigen Chlormetalle in dem nicht

abgeschnittenen Theile der Glasröhre zurückgeblieben, so schneidet man diesen ebenfalls ab, und spült ihn mit Wasser aus; diese Flüssigkeit gießt man noch in die Flasche *k*. Man kann darauf, um das Gewicht der nicht flüchtigen Chlormetalle zu bestimmen, die Glaskugel mit den darin befindlichen Chlormetallen wägen, und nachher von der leeren und getrockneten Glaskugel wieder das Gewicht nehmen. Da man die Glaskugel mit den an beide Enden angelötheten Glasröhren schon vorher gewogen hat, ehe man die zu untersuchende Verbindung hinein gebracht hat, so braucht man nur die abgeschnittenen Theile der Glasröhre nach dem Reinigen zu trocknen, und gemeinschaftlich mit der Glaskugel und den darin befindlichen, nicht flüchtigen Chlormetallen zu wägen, woraus sich das Gewicht dieser Chlormetalle ergibt. Wenn sich Kupfer in der Verbindung befindet, ist das Wägen der nicht flüchtigen Chlormetalle von gar keinem Nutzen, weil in diesen das Kupfer als ein Gemenge von Kupferchlorür und Kupferchlorid enthalten ist.

Die Analyse der nicht flüchtigen Chlormetalle geschieht nach Methoden, die im Vorhergehenden unständlich erörtert worden sind. Man behandelt sie nämlich zuerst mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser beim Zutritt der Luft. Ist Kupfer in der Verbindung, so löst sich das entstandene unlösliche Kupferchlorür nach einiger Zeit vollständig darin auf, indem es sich durch die Chlorwasserstoffsäure und den Sauerstoff der Luft in Kupferchlorid verwandelt. Ist Silber zugegen, so bleibt dieses als Chlorsilber ungelöst zurück. Wenn neben dem Silber zugleich noch Blei vorhanden ist, so kann das entstandene Chlorblei vollständig vom Chlorsilber durch bloße Behandlung mit Wasser getrennt werden. Das aufgelöste Chlorblei wird vom Chlorkupfer alsdann durch Schwefelsäure auf die Weise getrennt, wie es S. 157, angegeben ist. War in den nicht flüchtigen Chlormetallen noch Chloreisen und Chlorzink enthalten, so müssen diese

nach Abscheidung des Chlorsilbers durch Schwefelwasserstoffgas vom aufgelösten Blei und Kupfer getrennt werden.

In der Flüssigkeit der Vorlage sind die flüchtigen Formetalle aufgelöst, wenn diese hierin auflöslich sind; außerdem befindet sich noch Schwefelsäure und Schwefel in, deren Menge zuerst bestimmt werden muß. Wenn das Chlorgas, nach der vollständigen Zersetzung der analysirenden Substanz, noch sehr lange durch die Flüssigkeit der Vorlage streichen läßt, kann man es dahin bringen, daß der anfangs abgeschiedene Schwefel vollständig aufgelöst wird und sich in Schwefelsäure verwandelt; es wird hierzu zwar oft die Zeit von einigen Tagen erfordert, doch braucht man sich während dieser Zeit nicht um die Operation zu bekümmern, wenn man nur das Chlorgas auf die gewöhnliche Art sehr langsam sich entwickeln läßt.

Nach beendigter Zersetzung erwärmt man die vorgegebene Flasche höchst gelinde so lange, bis man das freie Chlor verjagt hat. Ist freier Schwefel vorhanden, so warman mit dem Filtriren desselben noch einige Zeit, da der Schwefel nicht nur lange flüssig bleibt, sondern auch, nach Erwärmung der Flüssigkeit, noch einige Zeit durch schmierig ist. Wenn er vollkommen erhärtet wird er auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, getrocknet und gewogen. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit schlägt man durch eine Auflösung von Chlorbaryum, oder von einem andern Baryterdesalze, die entstandene Schwefelbaryterde nieder, und berechnet aus der erhaltenen schwefelsauren Baryterde die Menge des darin befindlichen Schwefels. In der davon abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man nun die Menge der Oxyde, deren Metalle als Chlorverbindungen mit dem Chlorschwefel überdestillirt worden sind.

Wenn die zu untersuchende Verbindung Schwefelmonoxiden enthält und durch Chlorgas zerlegt werden soll,

mufs die Flüssigkeit in der Flasche, die zur Vorlage dient, aus einer schwachen Auflösung von Weinsteinssäure, zu welcher Chlorwasserstoffsäure gesetzt worden ist, bestehen. Nach der Zersetzung scheidet man ebenfalls den ausgeschiedenen Schwefel zuerst ab, und fällt dann die Schwefelsäure durch ein Baryterdesalz; hierauf schlägt man das Antimon durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas nieder. Ehe man indessen das Antimon fällt, ist es nothwendig, das überschüssig zugesetzte Baryterdesalz durch Schwefelsäure zu entfernen, wobei man einen bedeutenden Ueberschufs derselben vermeiden mufs. Hierbei ist nur zu erinnern, dafs man die schwefelsaure Baryterde, deren Menge man bestimmt, filtriren mufs, wenn sie sich vollständig gesetzt hat; denn läfst man das Ganze mehrere Tage hindurch unfiltrirt stehen, so scheidet sich oft, ungeachtet der Gegenwart der Chlorwasserstoffsäure, krystallisirte weinsteinsaure Baryterde ab, von welcher die schwefelsaure Baryterde ziemlich schwer vollständig durch Aussüfsen zu befreien ist. Bei genauen Analysen ist es gut, die geglühte schwefelsaure Baryterde mit Chlorwasserstoffsäure auf die Weise zu behandeln, wie es S. 263. angeführt worden ist.

Ist neben dem Schwefelantimon zugleich Schwefelarsenik in der zu untersuchenden Substanz enthalten, so mufs ebenfalls in die Flasche, die als Vorlage dient, eine Auflösung von Weinsteinssäure gethan werden; dies ist indessen nicht nöthig, wenn Schwefelarsenik allein vorhanden ist. Wenn durch Schwefelwasserstoffgas in ersteren Falle das Antimon und Arsenik als Schwefelmetalle gefällt worden sind, so wird das Schwefelarsenik vom Schwefelantimon auf die Weise getrennt, wie es S. 319. gezeigt wurde.

Enthalten die Schwefelmetalle, die durch Chlorgas zerlegt werden sollen, Schwefeleisen, so verflüchtigt sich zwar ein Theil des Eisenchlorids, doch ist es nicht möglich, die ganze Menge des Eisens als Eisenchlorid mit

u andern flüchtigen Chlormetallen und dem Chlorschwefel überzutreiben, da man keine zu hohe Temperatur bei der Zersetzung der Schwefelmetalle anwenden darf. Wie-
 rum kann die Operation unmöglich so eingerichtet wer-
 en, daß alles Eisenchlorid bei den nicht flüchtigen Chlor-
 metallen bleibt. Man läßt daher in solchen Fällen das
 Chlorgas so lange über die erhitzte Substanz strömen, bis
 der Eisenchlorid keine andere flüchtige Chlormetalle
 mehr abdestilliren. Das Eisenchlorid ist an der braun-
 lichen Farbe seines Gases und an den Krystallflittern,
 die es bildet, wenn es in der Röhre, worin es sich subli-
 mirt hat, durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe
 weiter getrieben wird, leicht zu erkennen, und läßt sich
 leicht von andern leichter flüchtigen Chlormetallen gut
 unterscheiden. Wenn sich nun nur noch Eisenchlorid
 verflüchtigt, hört man mit dem Erhitzen auf und läßt den
 Apparat erkalten. Der größte Theil des Eisenchlorids
 sublimirt sich dann in der Glaskugel bei den nicht flüch-
 tigen Chlormetallen; man trennt es von diesen nach Vor-
 schrift, die früher schon gegeben worden sind. Der
 rest geringere Theil des Eisenchlorids, der mit den flüch-
 tigen Chlorverbindungen überdestillirt ist, wird dann von
 diesen getrennt. Wenn Antimon in der zu untersuchen-
 en Substanz enthalten gewesen ist, und man deshalb
 Weinsteinsäure in der Flüssigkeit der Flasche hat auf-
 geben müssen, so schlägt man erst das Antimon durch
 Schwefelwasserstoffgas nieder, übersättigt die vom Schwe-
 felantimon abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak, und fällt
 dann das Eisen durch Schwefelwasserstoff - Ammoniak;
 man auf keine andere Weise ist es in diesem Fall, we-
 gen der Gegenwart der Weinsteinsäure, möglich, die Menge
 des Eisens zu bestimmen. Das entstandene Schwefeleisen
 wird nach der Vorschrift, welche S. 77. gegeben worden
 ist, in Eisenoxyd verwandelt.

Enthält die durch Chlorgas zersetzte Schwefelver-
 bindung Schwefelzink, so findet man, wenn bei der Zer-

fällen läßt, die Behandlung der Verbindung mit Chlorgas der mit Königswasser vorgezogen werden.

Die Länge der Zeit, in welcher die Schwefelmetalle durch Chlorgas zerlegt werden, ist verschieden. Die Verbindungen des Schwefelantimons und des Schwefelarseniks mit basischen Schwefelmetallen, wie die Fahlerze, Rothgülden, Bournonit u. s. w., sind, wenn sie im gepulverten Zustande angewandt werden, nach einigen Stunden, von der Zeit an, wo der ganze Apparat sich mit Chlorgas gefüllt hatte, und wo man anfang die Verbindung zu erwärmen, vollständig zersetzt, wenn die Quantität einige Grammen beträgt. Denn diese Verbindungen werden schon in der Kälte vom Chlorgas größtentheils vollständig zersetzt, wenn dasselbe lange darüber geströmt hat, so daß die nachberige Erwärmung vorzüglich nur dazu dient, die gebildeten flüchtigen Chlormetalle von den nicht flüchtigen zu trennen. Unter den nicht flüchtigen Chlormetallen ist dann nichts mehr von unzersetzter Substanz enthalten. Nicht so leicht werden einfache Schwefelmetalle zersetzt. Weit langsamer sind Verbindungen von Schwefelmetallen mit Arsenik- oder Antimonmetallen zu zersetzen, wie Glanzkobalt, Nickelglanz und Nickelspießglanzerz. Man kann diese Verbindungen bei Quantitäten von nur wenigen Grammen zwölf Stunden und noch länger erhitzen, während man Chlorgas darüber streichen läßt, ohne daß dadurch eine vollständige Zersetzung erfolgt.

Wenn in der Kälte über eine Schwefelverbindung lange Chlorgas geströmt hat, so muß man, wenn man die Kugel des Apparats zu erwärmen anfängt, alle Vorsicht anwenden, um zu verhüten, daß die Flüssigkeit der Flasche nicht in die erwärmte Kugel trete, wodurch dieselbe zerspringt. Nach angefangener Erwärmung wird oft so viel Chlorgas von der noch nicht ganz zersetzten Verbindung absorbiert, daß dadurch ein Steigen der Flüssigkeit

sigkeit aus der Flasche bewirkt wird. Gießt man, um dieses Steigen zu verhüten, plötzlich zu viel Schwefelsäure in die Entbindungsflasche, so wird dadurch oft ein so rascher Strom von Chlorgas entwickelt, daß mit dem entweichenden Chlorgase Dämpfe der flüchtigen Chlormetalle so rasch durch das Wasser der Flasche strömen können, daß sie entweichen, ohne davon absorbiert zu werden. Jeder, der in dieser Art der Analyse nicht geübt ist, wird gewiß im Anfange das Unglück haben, bei der Erwärmung der Kugel das Steigen des Wassers der Flasche in dieselbe nicht verhindern zu können. Nur nach einigen Versuchen erlernt man die Vorsichtsmaafsregeln, die dieses Steigen verhüten.

Ist die Zersetzung durch Chlor nicht vollständig geschehen, so muß man die nicht flüchtigen Chlormetalle in der Kugel in Wasser auflösen und die unzersetzte Substanz abfiltriren; es wird dann das Gewicht derselben bestimmt und von dem der angewandten Substanz abgezogen. Wenn unter den nicht flüchtigen Chlormetallen Chlorsilber enthalten ist, so bleibt dies neben der unzersetzten Verbindung zurück; man könnte dies wohl durch Ammoniak auflösen, da indessen geschmolzenes Chlorsilber schwer in Ammoniak auflöslich ist, so wird dadurch die Analyse noch verwickelter. In diesen Fällen ist daher die Zersetzung durch Chlorgas weniger zu empfehlen.

Die Verbindungen des Schwefelantimons und des Schwefelarseniks mit basischen Schwefelmetallen werden schon in ganzen Stücken durch Chlorgas vollständig zersetzt. Es ist indessen nothwendig, fast alle in der Natur vorkommende Schwefelverbindungen, die durch Chlorgas zersetzt werden sollen, gepulvert anzuwenden, weil sie in Stücken fast alle bei der ersten Einwirkung der Hitze decrepitiren, wodurch sehr leicht Stücke aus der Glaskugel geschleudert, und in die Flasche, die als

Vorlage dient, geworfen werden können. — Die andern Schwefelmetalle, die schwerer zu zersetzen sind, müssen immer nur gepulvert angewandt werden.

Einige, aber nur sehr wenige Schwefelmetalle verwandeln sich in regulinische Metalle, wenn sie in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt werden. Die Zusammensetzung dieser Schwefelmetalle kann man daher finden, wenn man sie in einem solchen Apparate, wie S. 116. abgebildet ist, erhitzt; es entwickelt sich dann Schwefelwasserstoffgas, und die Metalle bleiben rein zurück. Von den häufiger vorkommenden Schwefelmetallen lassen sich nur Schwefelantimon, Schwefelwismuth und Schwefelsilber auf diese Weise, bei einer Hitze, welche das Glas nicht angreift, vollständig in regulinische Metalle verwandeln. Eine Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelsilber, die in der Natur unter dem Namen dunkles Rothgültigerz vorkommt, kann daher auf diese Weise in eine Legirung von Antimon und Silber verwandelt werden. Man kann dann die Quantität beider Metalle bestimmen, und das, was an der angewandten Menge fehlt, für Schwefel rechnen; dies darf indessen nur dann geschehen, wenn nicht die geringste Spur von Schwefelarsenik zugleich in der Verbindung enthalten ist.

Bestimmung des Schwefels in Verbindungen von Schwefelmetallen mit Metalloxyden. — Besteht eine zu untersuchende Substanz aus einem Schwefelmetall und dem Oxyde desselben Metalles, so ist die Untersuchung leicht, wenn das Schwefelmetall und das Oxyd durch Erhitzung in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas sich in regulinisches Metall verwandeln lassen. Dies ist jedoch unter allen Schwefelmetallen, die Verbindungen mit Oxyden bilden, nur bei dem Schwefelantimon der Fall. Die Verbindungen des Schwefelantimons mit dem Antimonoxyd werden durch Wasserstoffgas in einem solchen Apparate, wie S. 94. abgebildet ist, zerlegt. Das

stehende Schwefelwasserstoffgas entweicht, während das Wasser, welches durch den Sauerstoff des Oxyds gebildet wird, theils in der Glaskugel *g* sich condensirt, theils in der Röhre *h*, die mit Chlorcalcium angefüllt ist, absorbiert wird. Man bestimmt die Menge des erhaltenen Metalles, so wie die des gebildeten Wassers, und findet daraus leicht die Menge des Oxyds; aus der Menge des Oxyds ergibt sich die des Schwefelmetalles. Enthält die Verbindung nur eine geringe Menge des Oxyds, oder findet man nur eine geringe Menge der Verbindung zur Untersuchung an, so kann man die Glaskugel *g* fortlassen, und die Glasröhre der Kugel *e* unmittelbar mit der Röhre *h* verbinden. Diese Methode der Analyse ist einer andern vorzuziehen, nach welcher man das Antimonoxyd durch eine schwache Säure, oder durch ein saures Salz, wie z. B. durch Weinstein, vom Schwefelantimon zu trennen sucht. Ist die zu untersuchende Verbindung in einem sehr fein zertheilten Zustande, so kann durch anhaltendes Kochen mit Weinstein und Wasser Schwefelantimon zerlegt werden.

Hat man nun Verbindungen von solchen Schwefelmetallen und Oxyden zu untersuchen, die sich in diesen Verbindungen durch Wasserstoffgas nicht reduciren lassen, so muß man sie auf dieselbe Weise behandeln, wie man Schwefelmetalle allein zu untersuchen pflegt. Man digerirt eine gewogene Menge davon mit Salpetersäure oder Königswasser, und bestimmt die Menge des Schwefels, so wie die der entstandenen Schwefelsäure; darauf bestimmt man die Menge des Metalloxyds, das zum Theil schon vorhanden gewesen, zum Theil durch Einwirkung der Salpetersäure entstanden ist, und berechnet dann leicht die Menge des Schwefelmetalles, und auch die des Oxyds.

Bestimmung der Schwefelsäure in schwefelsauren Verbindungen. — Wie die schwefelsauren Verbindungen analysirt werden, ergibt sich zum Theil

schon von selbst aus dem, was im Vorbergehenden darüber gesagt worden ist. Die auflöslichen schwefelsauren Verbindungen löst man in Wasser auf, und fällt die Schwefelsäure durch die Auflösung eines Baryterdesalzes, wozu man in den meisten Fällen eine Auflösung von Chlorbaryum anwendet. Soll Schwefelsäure mittelst der Auflösung eines Baryterdesalzes aus einer neutralen schwefelsauren Auflösung gefällt werden, so ist es gut, die Auflösung durch etwas Chlorwasserstoffsäure sauer zu machen. Enthält die schwefelsaure Auflösung freies Ammoniak, so ist es nöthig, dieselbe durch Chlorwasserstoffsäure zu übersättigen, weil sich sonst nach Hinzufügung der Auflösung des Baryterdesalzes, aufer schwefelsaurer Baryterde, auch nach einiger Zeit kohlensaure Baryterde bilden würde. Aus dem Gewichte der schwefelsauren Baryterde berechnet man dann die darin befindliche Menge Schwefelsäure. Bevor man die abfiltrirte Flüssigkeit weiter untersucht, scheidet man gewöhnlich die überschüssig zugesetzte Baryterde durch Schwefelsäure ab, und bestimmt dann die Menge der Base, die mit der Schwefelsäure verbunden war.

Ist aber die zu untersuchende schwefelsaure Verbindung unlöslich in Wasser, wie dies z. B. bei mehreren basischen schwefelsauren Salzen der Fall ist, so löst man sie durch Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure auf, und versetzt dann die mit Wasser verdünnte Auflösung mit der Auflösung eines Baryterdesalzes.

Wenn die schwefelsaure Verbindung auch in Säuren unlöslich, oder wenigstens sehr schwerlöslich ist, muß man einen andern Weg einschlagen. Solche schwerlösliche oder unlösliche schwefelsaure Salze sind die Verbindungen der Schwefelsäure mit der Baryterde, der Strontianerde, der Kalkerde und dem Bleioxyde. Die schwefelsaure Kalkerde wird vollständig zersetzt, wenn sie im gepulverten Zustande mit einem Ueberschuß einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Natron

gekocht wird. Man erhält dann kohlensaure Kalkerde, die unlöslich ist und abfiltrirt wird; man süßt sie darauf aus, trocknet sie und bestimmt dann das Gewicht derselben. Man kann sie auch nach dem Wägen glühen, aber da sie durch Glühen etwas Kohlensäure verlieren könnte, so muß die geglühte Kalkerde, wie geglühte oxalsäure Kalkerde, mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak auf die Weise behandelt werden, wie es oben, S. 20., angegeben ist. Die von der kohlensauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit, die außer schwefelsaurem Alkali noch überschüssig hinzugesetztes kohlensaures Alkali enthält, wird vorsichtig mit Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht, und dann mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt. Es wird hierdurch schwefelsaure Baryterde gefällt, aus deren Gewicht man die Menge der Schwefelsäure berechnet.

Die andern, in Wasser und Säuren unlöslichen oder schwerlöslichen schwefelsauren Verbindungen können nur vollständig durch kohlensaures Kali oder Natron zerlegt werden, wenn man sie damit schmilzt. Ein Theil der sehr fein zerriebenen unlöslichen schwefelsauren Verbindung wird in einem Platintiegel mit drei Theilen kohlensaurem Alkali gemengt, und dann einem solchen Feuer ausgesetzt, daß die Mengung schmilzt. Ist schwefelsaures Bleioxyd zugegen, so muß man sich hüten, eine zu starke und lange anhaltende Hitze zu geben, weil sich dann etwas Blei leicht regulinisch ausscheiden und den Platintiegel sehr verderben kann. Man giebt in diesem Falle nur eine solche Hitze, daß die Masse nicht ordentlich zusammenfließt.

Die geglühte Masse wird darauf mit Wasser aufgeweicht. Enthält die Verbindung kein Bleioxyd, sondern nur Strontianerde und Baryterde, so bleiben bei Behandlung der geglühten Masse mit Wasser kohlensaure Strontianerde und kohlensaure Baryterde ungelöst zurück, welche, nach dem Ausfüßen, in Chlorwasserstoffsäure auf-

in derselben befindlichen Schwefel-
untersuchten Verbindung ent-

Enthält die schwefelsaure Verbindung
wird, nach dem Glühen mit kohlensaurem
Behandlung mit Wasser, eine kohlensaure
oxyd aufgelöst. Man fällt die kohlensaure
man die Menge der Schwefelsäure
unmittelbar durch etwas Schwefelwasserstoff
als Schwefelblei. Will man die Schwefelsäure
Schwefelsäure in der Auflösung, so kocht man
tigt man die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff
Schwefelsäure durch eine Auflösung in Wasser
Baryterde; zu der von der schwefelsauren
filtrirten Flüssigkeit setzt man kohlensaures
serststoffwasser, wodurch die Schwefelsäure
felblei gefällt werden. — Wenn man eine
rem Alkali geglühten Masse, befeuchtet man
ser, ungelöst zurückgeblieben. Man kocht dies
Man glüht dies, wenn es rein kohlensaure
cellantiegel und bestimmt die Menge der
löst es, wenn es andere Bestandtheile

Schwefelnatrium, im Alkohol auflöslich sind, während die meisten schwefelsauren Salze darin unauflöslich sind, so kann in sehr vielen Fällen die Trennung beider durch Alkohol geschehen, wenn die Verbindung im festen Zustande untersucht werden kann. Es ist dies der Fall bei den Verbindungen der schwefelsauren Alkalien mit den entsprechenden Schwefelmetallen, Verbindungen, welche durch Schmelzen von kohlensauren Alkalien mit Schwefel entstehen. Man digerirt die Verbindung in einer Flasche, die mit einem Glasstöpsel verschlossen werden kann, mit Alkohol, und stüßt das darin unlösliche schwefelsaure Salz mit Alkohol aus, worauf man es trocknet, glüht und sein Gewicht bestimmt. Enthielt die Verbindung außerdem noch unzersetztes kohlensaures Alkali, so bleibt dies, als unlöslich im Alkohol, bei dem schwefelsauren Alkali zurück. — In der alkoholischen Auflösung des Schwefelmetalles könnte man die Menge des Schwefels auf die Weise bestimmen, daß man zu derselben einen Ueberschuß von einer alkoholischen Auflösung eines Metallsalzes setzt, dessen Metall mit dem Schwefel ein unlösliches Schwefelmetall bildet. Man könnte dazu eine alkoholische Auflösung von Kupferchlorid anwenden. Das aufgelöste Schwefelmetall muß in einer Flasche, welche durch einen Glasstöpsel verschlossen werden kann, enthalten sein, und auch die Fällung darin geschehen, um so viel wie möglich die Einwirkung der atmosphärischen Luft zu verhindern. Das erhaltene Schwefelkupfer wird, ohne daß es ausgestüßt worden ist, durch rauchende Salpetersäure vollständig oxydirt, und aus der Menge der erhaltenen Schwefelsäure, die vermittelst einer Auflösung von Chlorbaryum gefällt werden muß, die Menge des Schwefelmetalles berechnet. Man könnte auch in der Auflösung des Schwefelmetalles statt des Schwefels die Menge des alkalischen Metalles bestimmen.

Die Trennung des Schwefelbaryums von der schwefelsauren Baryterde in der Verbindung beider kann durch

bloßes heißes, luftfreies Wasser beim Ausschluss der Luft geschehen.

Kann die Verbindung des Schwefelmetalles mit dem schwefelsauren Salze nicht in fester Form, sondern nur in einer wässrigen Auflösung untersucht werden, so kann man in einem bestimmten Theile derselben die Menge des aufgelösten Schwefelmetalles durch Kupferchloridauflösung auf die Weise bestimmen, wie es so eben gezeigt worden ist; in einem andern Theile der Auflösung bestimmt man die Menge der Schwefelsäure, und berechnet daraus die Menge des schwefelsauren Salzes. Dies geschieht am besten auf die Weise, daß man zu der Auflösung Chlorbaryum setzt, wodurch die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt wird. Da aber die Auflösung in manchen Fällen kohlen-saures Alkali enthalten könnte, so würde dann mit der schwefelsauren Baryterde auch kohlen-saure Baryterde gefällt worden sein. Es ist daher immer gut, die Flüssigkeit über der gefällten schwefelsauren Baryterde abzugießen, und letztere dann mit Chlorwasserstoffsäure zu behandeln. Es ist von keinem Nachtheil, wenn die schwefelsaure Baryterde mit etwas gefälltem Schwefel verunreinigt ist, denn dieser wird beim Glühen der schwefelsauren Baryterde verflüchtigt.

Trennung der Schwefelsäure von der selenichten Säure. — Kommen beide Säuren in einer Auflösung vor, so können sie, nach einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure, durch eine Auflösung von Chlorbaryum getrennt werden, durch welche die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt wird, während die selenichtsäure Baryterde in der freien Chlorwasserstoffsäure aufgelöst bleibt. Nach Abscheidung der ersteren kann die selenichte Säure mittelst schwefelichten Alkali's als Selen gefällt werden. — In den Salzen beider Säuren können dieselben auf ähnliche Weise bestimmt werden.

Trennung der Schwefelsäure von der Se-

säure. — Die Trennung beider Säuren, sowohl wenn selbe im freien Zustande, als auch in Salzen vorkommen, kann auf die Weise geschehen, daß man die concentrirte Auflösung derselben, oder die trocknen Salze, nachdem sie in wenigem Wasser aufgelöst worden sind, mit einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure, so lange kocht, bis man keinen Geruch von Chlor mehr merkt, und alle Selensäure vollständig in selenichte Säure verwandelt worden ist, die von der Schwefelsäure auf die oben angeführte Art getrennt werden kann.

In Salzen, die unlöslich im Wasser und in Säuren sind, könnte die Trennung auf ähnliche Weise durch's Kochen mit Chlorwasserstoffsäure geschehen. Da indessen in diesen unlöslichen Salzen die Reduction der Selensäure zu selenichter Säure durch Chlorwasserstoffsäure sehr schwierig ist, so ist folgende, von Berzelius vorgeschlagene, Methode wenigstens bei der Trennung der schwefelsauren und selensauren Baryterde anzuwenden: Man erhitzt eine gewogene Quantität derselben in einem Apparate, wie er S. 116. abgebildet ist, in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas. Die selensaure Baryterde reducirt sich dadurch zu Selenbaryum mit einer solchen Flüchtigkeit, daß eine Feuererscheinung dabei bemerkt werden kann, während die schwefelsaure Baryterde unverändert bleibt. Die Masse behält dabei ihr Ansehen unverändert. Wenn kein Wasser mehr gebildet wird, hört man mit der Erhitzung auf. Man behandelt darauf die Masse mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure; diese löst das Selenbaryum unter Entwicklung von Selenwasserstoffgas auf, weshalb, da dieses heftig auf die Nase wirkt, die Auflösung unter einem Rauchfange geschehen muß. Die schwefelsaure Baryterde bleibt ungelöst zurück. Gewöhnlich wird die Flüssigkeit durch die in der Chlorwasserstoffsäure enthaltene Luft, welche etwas Selenwasserstoffgas zersetzt, blaßroth, von welcher Farbe die schwefelsaure Baryterde jedoch leicht durch Digestion mit Kö-

gen, darf nicht angewandt werden, weil dann nicht die ganze Menge der Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde würde gefällt werden können.

In den im Wasser und in Säuren unlöslichen Verbindungen beider Säuren geschieht die Trennung ebenfalls mittelst Kochen mit Chlorwasserstoffsäure; es ist indessen nöthig, daß dieselben im sehr fein gepulverten oder fein geschlämmten Zustande angewandt werden, weil sonst die ungelöst zurückbleibende schwefelsaure Verbindung leicht etwas von der unzersetzten chromsauren behält und dadurch gefärbt wird. — Man könnte auch die unlösliche Verbindung mit kohlsaurem Alkali schmelzen, und auf ähnliche Weise beide Säuren bestimmen, wie bei den unlöslichen schwefelsauren und selensauren Salzen (S. 376.).

Bestimmung der schweflichten Säure in schweflichtsauren Verbindungen. — Die Verbindungen der schweflichten Säure mit Basen werden am besten auf die Weise analysirt, daß man sie oxydirt und dadurch in schwefelsaure Salze verwandelt, welche dann nach den Methoden untersucht werden, die oben angegeben worden sind. Das Oxydiren dieser Verbindungen muß indessen mit Vorsicht geschehen. Hat man eine concentrirte Auflösung derselben, so ist es nöthig, diese mit starker Salpetersäure oder Königswasser zu versetzen und eine längere Digestionshitze anzuwenden, damit die Verbindung vollständig oxydirt wird. Um jedem Entweichen von schweflichtsaurem Gase zuvorzukommen, ist es auch gut, die zu oxydierende Auflösung zu erwärmen, bevor man die starke Salpetersäure hinzusetzt; am besten nimmt man hierzu die rauchende Salpetersäure.

Ist indessen die Auflösung der schweflichtsauren Salze im verdünnten Zustande, oder ist diese Säure im freien Zustande in der Flüssigkeit vorhanden, so kann dieselbe durch Salpetersäure nicht gut höher oxydirt werden. Es ist dann am besten, durch die Auflösung Chlorgas so lan-

lange strömen zu lassen, bis die vollständige Oxydation derselben zu Schwefelsäure vollständig erfolgt ist. Es ist nothwendig, die Flüssigkeit, nachdem sie in der Kälte mit Chlorgas gesättigt ist, zu erwärmen, und dann mit dem Durchleiten des Chlorgases durch die erwärmte Flüssigkeit fortzufahren. Man fällt diese dann durch die Auflösung eines Baryterdesalzes, und berechnet aus der Menge der Schwefelsäure die der schweflichten Säure.

Wenn man die Verbindungen der schweflichten Säure mit Basen im trocknen Zustande zu untersuchen hat, so oxydirt man sie in einer Flasche, die mit einem Glasstöpsel verschlossen werden kann, mit rauchender Salpetersäure auf die Weise, wie es oben bei der Oxydation der Schwefelverbindungen gezeigt worden ist (S. 347.). Hat man ein schweflichtsaures Salz oxydirt, so kann man die oxydirte Masse, wenn die Base nicht flüchtig ist und das Salz neutral war, in einer Platinschale glühen, wodurch dann ein neutrales schwefelsaures Salz entsteht.

Besser als durch rauchende Salpetersäure können die schweflichtsauren Salze in fester Form durch Glühen mit salpetersaurem Kali oxydirt werden. Man mengt eine gewogene gepulverte Menge des zu untersuchenden Salzes mit der vier- bis fünffachen Menge von gepulvertem salpetersauren Kali, und legt auf das Gemenge noch etwas salpetersaures Kali. Man erwärmt das Ganze in einem Porcellantiegel nach und nach bis zum Schmelzen der Masse, wodurch die schweflichte Säure, unter Entwicklung von salpetricher Säure, zu Schwefelsäure oxydirt wird. Wird das salpetersaure Kali mit einer gleichen Menge von kohlsaurem Kali oder Natron gemengt, so kann das Gemenge in einem Platintiegel über der Spirituslampe erhitzt werden. Die erkaltete Masse wird mit Wasser übergossen, worin sie sich auflöst, wenn sie nicht Basen enthält, die mit der Schwefelsäure unlösliche Verbindungen bilden; die Auflösung wird darauf mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, die Schwefelsäure durch eine

nigswasser, oder einfacher durch's Glühen befreit werden kann.

Trennung der Schwefelsäure von der arsenichten Säure und der Arseniksäure. — Wenn die Säuren im freien Zustande oder in Salzen vorkommen, so wird zu der Auflösung derselben Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt, und dann eine Auflösung von einem Baryterdesalze zugesetzt. Sind die Salze im Wasser unlöslich, so werden sie durch Chlorwasserstoffsäure, oder in einigen Fällen durch Salpetersäure aufgelöst, und dann zu der verdünnten sauren Auflösung eine Auflösung des Baryterdesalzes hinzugefügt. Es wird hierdurch nur die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt; die Baryterdesalze der Arseniksäure und der arsenichten Säure bleiben durch die freie Säure aufgelöst. Man bestimmt die Mengen dieser Säuren alsdann, indem man sie durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsenik fällt, doch muß vorher, vermittelt verdünnter Schwefelsäure, die überschüssig zugesetzte Baryterde fortgeschafft werden, was auch geschehen muß, wenn man diese Säuren nach der Methode von Berthier bestimmen will (S. 307.).

Trennung der Schwefelsäure von der Vanadinsäure und dem Vanadinoxyd. — Die Schwefelsäure kann von der Vanadinsäure durch bloßes Erhitzen getrennt werden. Soll aber die Schwefelsäure quantitativ in einer Auflösung bestimmt werden, welche Vanadinsäure oder Vanadinoxyd enthält, so geschieht dies zwar durch eine Auflösung von Chlorbaryum; aber die auf diese Weise erhaltene schwefelsaure Baryterde enthält, wenn auch die Auflösung vor der Fällung durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist, nach Berzelius, nach dem Auswaschen noch etwas Vanadinoxyd, weshalb sie auch im feuchten Zustande einen schwachen Stich in's Blaue hat, und nach dem Glühen einen Stich in's Gelbe bekommt. Die schwefelsaure Baryterde wird gewogen und darauf mit zweifach schwefel-

saurem Kali geschmolzen, welches davon gelb wird. Man behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser, und nach dem vollkommenen Auswaschen glüht man die schwefelsaure Baryterde und bestimmt ihr Gewicht. Die kleine Menge der Vanadinsäure, welche mit der schwefelsauren Baryterde zuerst niedergefallen ist, erfährt man nun durch den Verlust. — In der von der zuerst erhaltenen schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Baryterde durch Schwefelsäure, und erhält durch Abdunsten und Glühen der abgedunsteten Masse, zur Entfernung der Schwefelsäure, die Vanadinsäure. Zu der Menge derselben rechnet man die kleine Menge hinzu, welche mit der schwefelsauren Baryterde sich gefällt hatte.

Trennung der Schwefelsäure von der Chromsäure. — Die Trennung der Schwefelsäure von der Chromsäure, so wie die der schwefelsauren Salze von den chromsauren Salzen, geschieht, ähnlich wie die Trennung der Schwefelsäure von der Sensäure, am besten auf folgende Weise: Man löst die Verbindung in wenigem Wasser auf, und kocht, nach einem hinlänglichen Zusatze von Chlorwasserstoffsäure, die Auflösung vorsichtig so lange, bis kein Geruch nach Chlor mehr zu bemerken ist. Darauf wird die Auflösung mit Wasser verdünnt. Man muß zuerst das gebildete Chromoxyd durch Ammoniak fällen, und dann aus der davon abfiltrirten und durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemachten Flüssigkeit die Schwefelsäure durch die Auflösung eines Baryterdesalzes als schwefelsaure Baryterde niederschlagen, oder umgekehrt, erst durch die Auflösung eines Baryterdesalzes die Schwefelsäure fällen, und darauf durch Ammoniak das Chromoxyd; doch muß dann durch Schwefelsäure die überschüssig hinzugesetzte Baryterde vorher hinweggeschafft werden, weil sonst das gefällte Chromoxyd Baryterde enthalten würde (S. 298.). — Ein Zusatz von Alkohol zur Chlorwasserstoffsäure, um die Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd zu beschleunigen,

gen, darf nicht angewandt werden, weil dann nicht die ganze Menge der Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde würde gefällt werden können.

In den im Wasser und in Säuren unlöslichen Verbindungen beider Säuren geschieht die Trennung ebenfalls mittelst Kochen mit Chlorwasserstoffsäure; es ist indessen nöthig, daß dieselben im sehr fein gepulverten oder fein geschlämmten Zustande angewandt werden, weil sonst die ungelöst zurückbleibende schwefelsaure Verbindung leicht etwas von der unzersetzten chromsauren behält und dadurch gefärbt wird. — Man könnte auch die unlösliche Verbindung mit kohlsaurem Alkali schmelzen, und auf ähnliche Weise beide Säuren bestimmen, wie bei den unlöslichen schwefelsauren und selensauren Salzen (S. 376.).

Bestimmung der schweflichten Säure in schweflichtsauren Verbindungen. — Die Verbindungen der schweflichten Säure mit Basen werden am besten auf die Weise analysirt, daß man sie oxydirt und dadurch in schwefelsaure Salze verwandelt, welche dann nach den Methoden untersucht werden, die oben angegeben worden sind. Das Oxydiren dieser Verbindungen muß indessen mit Vorsicht geschehen. Hat man eine concentrirte Auflösung derselben, so ist es nöthig, diese mit starker Salpetersäure oder Königswasser zu versetzen und eine längere Digestionshitze anzuwenden, damit die Verbindung vollständig oxydirt wird. Um jedem Entweichen von schweflichtsaurem Gase zuvorzukommen, ist es auch gut, die zu oxydirende Auflösung zu erwärmen, bevor man die starke Salpetersäure hinzusetzt; am besten nimmt man hierzu die rauchende Salpetersäure.

Ist indessen die Auflösung der schweflichtsauren Salze im verdünnten Zustande, oder ist diese Säure im freien Zustande in der Flüssigkeit vorhanden, so kann dieselbe durch Salpetersäure nicht gut höher oxydirt werden. Es ist dann am besten, durch die Auflösung Chlorgas so
lan-

lange strömen zu lassen, bis die vollständige Oxydation derselben zu Schwefelsäure vollständig erfolgt ist. Es ist nothwendig, die Flüssigkeit, nachdem sie in der Kälte mit Chlorgas gesättigt ist, zu erwärmen, und dann mit dem Durchleiten des Chlorgases durch die erwärmte Flüssigkeit fortzufahren. Man fällt diese dann durch die Auflösung eines Baryterdesalzes, und berechnet aus der Menge der Schwefelsäure die der schweflichten Säure.

Wenn man die Verbindungen der schweflichten Säure mit Basen im trocknen Zustande zu untersuchen hat, so oxydirt man sie in einer Flasche, die mit einem Glasstöpsel verschlossen werden kann, mit rauchender Salpetersäure auf die Weise, wie es oben bei der Oxydation der Schwefelverbindungen gezeigt worden ist (S. 347.). Hat man ein schweflichtsaures Salz oxydirt, so kann man die oxydirte Masse, wenn die Base nicht flüchtig ist und das Salz neutral war, in einer Platinschale glühen, wodurch dann ein neutrales schwefelsaures Salz entsteht.

Besser als durch rauchende Salpetersäure können die schweflichtsauren Salze in fester Form durch Glühen mit salpetersaurem Kali oxydirt werden. Man mengt eine gewogene gepulverte Menge des zu untersuchenden Salzes mit der vier- bis fünffachen Menge von gepulvertem salpetersauren Kali, und legt auf das Gemenge noch etwas salpetersaures Kali. Man erwärmt das Ganze in einem Porcellantiegel nach und nach bis zum Schmelzen der Masse, wodurch die schweflichte Säure, unter Entwicklung von salpetrichter Säure, zu Schwefelsäure oxydirt wird. Wird das salpetersaure Kali mit einer gleichen Menge von kohlsaurem Kali oder Natron gemengt, so kann das Gemenge in einem Platintiegel über der Spirituslampe erhitzt werden. Die erkaltete Masse wird mit Wasser übergossen, worin sie sich auflöst, wenn sie nicht Basen enthält, die mit der Schwefelsäure unlösliche Verbindungen bilden; die Auflösung wird darauf mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, die Schwefelsäure durch eine

Auflösung von Chlorbaryum gefällt, und aus der M der erhaltenen Schwefelsäure die der schweflichten S berechnet.

Statt des salpetersauren Kali's kann man sich chlorsauren Kali's bedienen. Es ist gut, dasselbe kohlensaurem Kali oder Natron, und dann mit der untersuchenden schweflichtsauren Salze zu mengen. Gemenge wird in einem Platintiegel bis zum Rothgl erhitzt; die geglühte Masse wird darauf eben so wi mit salpetersaurem Kali geschmolzene behandelt.

Bestimmung der Unterschweifelsäure deren Salze. — Befindet sich diese Säure oder Salze in concentrirten Auflösungen, so werden diese wie die der schweflichtsauren Salze, durch starke S tersäure oxydirt. Man muß hierbei Wärme anwe weil die Oxydation in der Kälte nicht geschieht. kann auch die Auflösungen durch Chlorgas oxydiren, rend man sie erhitzt. Die durch Oxydation der U schwefelsäure erhaltene Schwefelsäure wird durch di lösung eines Baryterdesalzes gefällt, und aus der M derselben die der Unterschweifelsäure berechnet.

Wenn man trockene neutrale unterschweifelsaure auf die Weise untersucht, daß man sie vermittelst chender Salpetersäure oxydirt, so darf das Oxydirt bis zur Trockniß abgedampft und die trockene l geglüht werden; denn durch diese Oxydation ente zweifach schwefelsaure Salze, oder neutrale schwefel Salze und überschüssige Schwefelsäure. Man muß de die durch Salpetersäure oxydirte Masse mit Wasser dünnen, und die Menge der erhaltenen Schwefel durch die Auflösung eines Baryterdesalzes bestimm

Die Oxydation der Unterschweifelsäure zu Schw säure in ihren Verbindungen kann, wie die Oxydation schweflichtsauren Salze, durch Schmelzen in einem tintiegel mit salpetersaurem Kali oder chlorsaurem geschehen, die mit kohlensaurem Kali oder Natron

sengt sind. Die geglühte Masse wird eben so behandelt, wie die der durch die genannten Stoffe oxydirten schweflichtsauren Verbindungen. Es ist indessen nöthig, bei der Oxydation der unterschwefelsauren Salze mehr Vorsicht anzuwenden, als bei der der schweflichtsauren, weil die Einwirkung etwas lebhafter ist.

Man kann auch die trocknen unterschwefelsauren Salze auf die Weise untersuchen, daß man eine gewogene Quantität davon glüht. Es bleibt dann ein neutrales schwefelsaures Salz zurück, dessen Quantität man bestimmt; schweflichtsaures Gas und das Krystallisationswasser entweichen während des Glühens. Die in dem schwefelsauren Salze befindliche Schwefelsäure enthält halb so viel Schwefel, als die Unterschwefelsäure in der Verbindung. Hieraus berechnet man den Gehalt derselben, woraus sich dann auch die Menge des Krystallisationswassers ergibt.

Bestimmung der unterschweflichten Säure und deren Salze. — Wenn unterschweflichtsaure Salze in festen Zustande zu untersuchen sind, so müssen sie, wie die trocknen unterschwefelsauren Salze, mittelst wachsender Salpetersäure mit der gehörigen Vorsicht oxydirt werden. Die oxydirte Masse wird mit Wasser verflüchtigt. Hat sich dabei etwas Schwefel ausgeschieden, so wird er auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt und für sich bestimmt. Aus der Flüssigkeit wird durch eine Aufkühlung eines Baryterdesalzes die Schwefelsäure gefällt, und aus ihr die Menge der unterschweflichten Säure berechnet.

Soll die Oxydation eines unterschweflichtsauren Salzes mittelst Schmelzen mit salpetersaurem oder mit chlorsaurem Kali geschehen, so muß man dabei vorsichtiger verfahren, als bei der Behandlung der schweflichtsauren und unterschwefelsauren Verbindungen durch jene Stoffe, denn die Einwirkung ist weit heftiger. Das salpetersaure oder das chlorsaure Kali muß, mit einem Zu-

setze von kohlensaurem Kali oder Natron, recht innig mit der unterschweflichtsauren Verbindung in einem Platintiegel gemengt, und die Mischung noch mit dem oxydierenden Salze bedeckt werden. Nach dem Schmelzen behandelt man die Masse mit Wasser, Chlorwasserstoffsäure und einer Auflösung von Chlorbaryum, wie die mit den genannten oxydierenden Salzen behandelten schweflichtsauren und unterschwefelsauren Verbindungen.

Ist indessen ein unterschweflichtsaures Salz in einer Auflösung enthalten, so kann in derselben nicht gut die unterschweflichte Säure weder durch Salpetersäure, oder durch Königswasser, noch selbst durch Chlorgas mit Sicherheit und ohne Verlust in Schwefelsäure verwandelt werden. Die unterschweflichte Säure wird in den Auflösungen ihrer Salze durch freie Säuren in schweflichte Säure und in sich absetzenden Schwefel zersetzt; es dauert ziemlich lange, ehe diese Zersetzung vollendet ist, aber es ist dabei leicht zu befürchten, daß selbst bei der Behandlung mit Chlorgas etwas schweflichte Säure entweichen kann, vorzüglich wenn der Strom des Chlorgases zu langsam geht. Es ist deshalb vorzuziehen, die unterschweflichte Säure in ihren neutralen Auflösungen auf eine andere Weise zu bestimmen.

Es geschieht dies am besten folgendermaassen: Man vermischt die Auflösung des unterschweflichtsauren Salzes mit einer verdünnten Auflösung von neutralem salpetersauren Silberoxyd, doch so, daß letztere in einem ziemlich großen Ueberschusse vorhanden ist. Man erwärmt darauf das Ganze. Die unterschweflichte Säure wird dadurch zersetzt; die Hälfte des Schwefels derselben verwandelt sich durch den ganzen Sauerstoffgehalt der Säure und den des zersetzten Silberoxyds in Schwefelsäure, die als schwefelsaures Silberoxyd in der Auflösung bleibt; die andere Hälfte des Schwefels verbindet sich mit dem reducirten Silber, und scheidet sich als schwarzes Schwefelsilber aus. Man filtrirt dasselbe, und süßt es gut aus,

was am besten mit heissem Wasser geschieht, da das schwefelsaure Silberoxyd schwerlöslich ist. In der abfiltrirten Auflösung bestimmt man durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde, welche frei von Chlorbaryum sein muß, die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde, und kann aus der Menge derselben schon die der unterschweflichten Säure berechnen, da die entstandene Schwefelsäure die Hälfte des Schwefels der ganzen Menge der unterschweflichten Säure enthält. Auf eine ähnliche Weise ließe sich auch aus der Menge des erhaltenen Schwefelsilbers die Menge der unterschweflichten Säure berechnen, da es auch die Hälfte des Schwefels derselben enthält.

Es ist bei dieser Methode der Untersuchung nothwendig, daß die Auflösung des salpetersauren Silberoxyds verdünnt angewandt wird, damit die frei werdende Salpetersäure nicht oxydirend auf das entstandene Schwefelsilber wirken kann, zumal da das Ganze, der schnelleren Zersetzung wegen, erwärmt werden muß. Es würde dadurch der Schwefelsäuregehalt in der Auflösung vermehrt werden. Wenn in der Auflösung ein Chlormetall enthalten ist, so wird das gebildete Schwefelsilber mit Chlorsilber gemengt werden; es ist dann also eine grössere Menge von Silberoxydauflösung nöthig, da dieselbe im Ueberschusse vorhanden sein muß.

Trennung der unterschweflichtsauren Salze von Schwefelmetallen. — Die Verbindungen beider entstehen, wenn Schwefel mit einem wasserhaltigen Alkali geschmolzen, oder mit der Auflösung desselben gekocht wird. Die Analyse dieser Verbindungen, wenn dieselben im aufgelösten Zustande untersucht werden sollen, geschieht auf die Weise, daß man zuerst die Auflösung in einer Flasche, die mit einem Glasstöpsel gut verschlossen, und dadurch gegen den Luftzutritt geschützt werden kann, mit einem neutralen Salze von Zinkoxyd vermischt. Es wird dadurch aus dem aufgelösten Schwe-

dabei so viel wie möglich
Nach dem Aussüßsen oxy-
rauchender Salpetersäure,
standenen Schwefelsäure,
Schwefels im aufgelösten
Schwefelzink abfiltrirten
Auflösung von salpetersaur
erwärmt, und die Menge d
die Weise bestimmt, wie
der vom Schwefelsilber ge
ser noch, in einer neuen Au
der Verbindung bestimmt
von ein Theil als Schwefel
halten war.

Statt des Zinkoxydsalz
oder Bleioxydsalz angewan
dieselben gebildeten Schw
Wasser ausgesüßt werden
von jenen Oxyden zersetzt
schwellichte Säure, und d
ben ein schwerlösliches Sa
schwefelsaure Zinkoxyd un
gewandt werden weil das

Weise geschehen, daß man zu denselben einen Ueberschuß einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd setzt, und sie damit erwärmt, bis die vollständige Zersetzung der unterschweflichten Säure erfolgt ist. Aus der vom Schwefelsilber abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die durch Zersetzung der unterschweflichten Säure entstandene Schwefelsäure mittelst einer Auflösung von salpetersaurer Baryterde, und berechnet aus der Menge der erhaltenen schwefelsauren Baryterde die Menge der in der Verbindung enthaltenen unterschweflichten Säure, indem deren Schwefelgehalt noch einmal so groß ist, als der in der erhaltenen schwefelsauren Baryterde. Das erhaltene Schwefelsilber wird darauf mittelst rauchender Salpetersäure, die frei von Chlorwasserstoffsäure sein muß, oxydirt, und die oxydirte Masse nach der gehörigen Verdünnung mit Wasser mittelst einer Auflösung von salpetersaurer Baryterde gefällt. Von der erhaltenen schwefelsauren Baryterde zieht man eine gleich große Menge ab, wie man früher für die Bestimmung der unterschweflichten Säure erhalten hatte; der Schwefel der übrig bleibenden schwefelsauren Baryterde ist der des in der Verbindung enthaltenen Schwefelmetalles.

Leichter und einfacher sind diese Verbindungen zu untersuchen, wenn man sie im festen Zustande, oder wenigstens in einer sehr concentrirten wässrigen Lösung erhalten kann. Da die unterschweflichtsauren Alkalien im Alkohol unlöslich sind, so trennt man sie durch diesen auf ähnliche Weise, wie schwefelsaure Salze von alkalischen Schwefelmetallen (S. 379.). Das unterschweflichtsaure Salz bleibt im starken Alkohol entweder als feine Krystallnadeln, oder als eine ölähnliche concentrirte wässrige Auflösung ungelöst zurück. Man trennt es von der alkoholischen Auflösung des Schwefelmetalles, und süßt es mit Alkohol aus. In jener bestimmt man die Menge des Schwefelmetalles auf die Weise, wie es S. 379. gezeigt worden ist. Das unterschweflichtsaure Salz wird nach

ant, und die in ihren Eigenschaften
 e sehr ähnlich ist, enthalten ist.
 wefelsäure und Unterschwefelsäure
 ad soll die Menge jeder Säure be-
 es am besten, zwei verschiedene
 ndung zu untersuchen. In der ei-
 Menge der Schwefelsäure auf die
 ndem man zu der Auflösung der-
 eines Baryterdesalzes setzt, und
 der schwefelsauren Baryterde die
 indlichen Schwefelsäure berechnet.
 der Verbindung behandelt man mit
 nigswasser, mit salpetersauren oder
 , um in derselben die Unterschwe-
 elsäure auf die Weise zu oxydiren,
 eben worden ist. Wenn dies gesche-
 lie Schwefelsäure durch ein Baryterde-
 die Menge derselben. Es ergibt sich
 iede der beiden Mengen von Schwe-
 den beiden Versuchen erhalten worden
 ; der Schwefelsäure, die durch Oxyda-
 chswefelsäure entstanden ist, woraus sich
 ge der Unterschwefelsäure leicht berech-

efelsaure Salze mit schweflichtsauren Sal-
 in einer Verbindung enthalten, so können
 der Säuren auf eine ähnliche Weise be-
 ; es muß nur zur Bestimmung der Schwe-
 uflösung vor der Fällung derselben durch
 offsäure sauer gemacht werden.

egen schwefelsaure Salze mit unterschweif-
 zen zusammen in einer Verbindung ent-
 nen die Säuren in diesen Salzen schwerer
 Weise ihrer Menge nach bestimmt werden,
 fengungen von schwefelsauren Salzen mit
 uren und schweflichtsauren Salzen gesche-

einer von den, S. 387., beschriebenen Methoden bestimmt. — Enthält die Verbindung noch eingemengtes kohlen-saures Alkali, so bleibt dies mit dem unterschweflichtsauren Salz im Alkohol ungelöst zurück, während, wenn überschüssiges Kali- oder Natronhydrat zugegen ist, dies vom Alkohol aufgelöst wird.

Bestimmung der Mengen der Säuren des Schwefels, wenn einige derselben zusammen vorkommen. — Sind in einer Auflösung mehrere Säuren des Schwefels enthalten, und sollen die Quantitäten derselben bestimmt werden, so kann man auf verschiedene Weise verfahren. — Befinden sich in einer Flüssigkeit Schwefelsäure und Unterschwefelsäure, und zwar im ungebundenen Zustande, so bestimmt man die Menge einer jeden Säure am besten auf folgende Weise: Man setzt zur Flüssigkeit eine Auflösung von Baryterdehydrat im Ueberschuß, und berechnet aus dem Gewichte der gefällten schwefelsauren Baryterde, die während des Filtrirens gegen den Zutritt der Luft geschützt werden muß, die Menge der darin befindlichen Schwefelsäure. Durch die abfiltrirte Flüssigkeit leitet man dann entweder einen Strom von Kohlensäuregas, und erwärmt sie nachher, um auf diese Weise die überschüssig hinzugesetzte Baryterde zu fällen; oder man verdampft die Auflösung langsam bis zur Trockniß, wodurch die freie Baryterde mit Kohlensäure verbunden wird, und nachher bei der Behandlung mit Wasser ungelöst zurückbleibt. In beiden Fällen filtrirt man die kohlen-saure Baryterde ab, und setzt zu der filtrirten Flüssigkeit so lange Schwefelsäure, als noch ein Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde entsteht. Man bestimmt dann den Gehalt an Baryterde im gefällten schwefelsauren Salze, und berechnet daraus die Menge der Unterschwefelsäure, welche zur Sättigung derselben erforderlich ist. — Auf dieselbe Weise geschieht die Untersuchung, wenn in einer Flüssigkeit Schwefelsäure und die Verbindung des Aethers mit Schwefelsäure, die man

schwefelweinsäure nennt, und die in ihren Eigenschaften der Unterschweifelsäure sehr ähnlich ist, enthalten ist.

Sind indessen Schwefelsäure und Unterschweifelsäure in Basen gebunden, und soll die Menge jeder Säure bestimmt werden, so ist es am besten, zwei verschiedene Quantitäten der Verbindung zu untersuchen. In der einen bestimmt man die Menge der Schwefelsäure auf die gewöhnliche Weise, indem man zu der Auflösung derselben die Auflösung eines Baryterdesalzes setzt, und zu dem Gewichte der schwefelsauren Baryterde die Menge der darin befindlichen Schwefelsäure berechnet. Die andere Quantität der Verbindung behandelt man mit Salpetersäure, mit Königswasser, mit salpetersaurem oder mit chlorsaurem Kali, um in derselben die Unterschweifelsäure zu Schwefelsäure auf die Weise zu oxydiren, wie es oben angegeben worden ist. Wenn dies geschehen ist, fällt man die Schwefelsäure durch ein Baryterdesalz und bestimmt die Menge derselben. Es ergibt sich aus dem Unterschiede der beiden Mengen von Schwefelsäure, die in den beiden Versuchen erhalten worden sind, die Menge der Schwefelsäure, die durch Oxydation der Unterschweifelsäure entstanden ist, woraus sich dann die Menge der Unterschweifelsäure leicht berechnen läßt.

Sind schwefelsaure Salze mit schweflichtsauren Salzen zusammen in einer Verbindung enthalten, so können die Quantitäten der Säuren auf eine ähnliche Weise bestimmt werden; es muß nur zur Bestimmung der Schwefelsäure die Auflösung vor der Fällung derselben durch Morwasserstoffsäure sauer gemacht werden.

Sind hingegen schwefelsaure Salze mit unterschweiflichtsauren Salzen zusammen in einer Verbindung enthalten, so können die Säuren in diesen Salzen schwerer auf ähnliche Weise ihrer Menge nach bestimmt werden, wie dies bei Mischungen von schwefelsauren Salzen mit unterschweiflichtsauren und schweflichtsauren Salzen gesche-

hen kann. Denn wird die Auflösung, wenn sie neu ist, mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt, fällt mit der schwefelsauren Baryterde auch schwerliche unterschweflichtsaure Baryterde nieder, welche dessen durch vieles Wasser vollkommen von der schwefelsauren Baryterde getrennt werden kann. Eine Säure zur Auflösung der unterschweflichtsauren Baryterde darf nicht hinzugesetzt werden, da diese die Säure selbst in Schwefel und in schweflichte Säure zersetzt.

Eine leichtere Art, in Verbindungen von schwefelsauren Salzen mit unterschweflichtsauren die Säuren bestimmen, ist folgende: Man setzt zu der Auflösung eine verdünnte Auflösung von salpetersaurem Silber und erwärmt sie damit so lange, bis die Zersetzung der unterschweflichten Säure erfolgt ist. Das abgeschiedene Schwefelsilber wird entweder auf einem gewogenen Filter filtrirt, nach dem Trocknen seiner Menge nachgemessen, und aus seinem Schwefelgehalt die Menge der unterschweflichten Säure berechnet, oder man oxydirt durch rauchende Salpetersäure, die frei von Chlorschwefelsäure sein muß, bestimmt die Menge der durch die Oxydation erhaltenen Schwefelsäure, und berechnet aus dieser die Menge der unterschweflichten Säure. Die durch das Schwefelsilber abfiltrirte Flüssigkeit wird durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde gefällt. Aus der erhaltenen schwefelsauren Baryterde berechnet man den Gehalt der Schwefelsäure. Man zieht von der Menge derselben diejenige Quantität ab, die durch Oxydation der unterschweflichten Säure entstanden ist, und der Schwefelgehalt eben so groß ist, wie der im erhaltenen Schwefelsilber. Der Rest zeigt die Menge der Schwefelsäure an, die in der Verbindung im schwefelsauren Salz enthalten war.

XVIII. Phosphorsäure

Bestimmung der Phosphorsäure. — Die Bestimmung kann auf eine ähnliche Weise, wie die der Arsensäure, welche sich kieselig durch Zersetzung mit Wasser, quantitativ bestimmt werden, wenn sie in Flüssigkeit aufgelöst ist, als mit Phosphorsalz, Salpetersäure entsteht. Man setzt zu der Auflösung von gewogenem Natrium einen kleinen Reagenzglas die darauf hin zur Verdünnung zu vergrößert, befindet sich in einer kleinen trocknen Zinnwanne. Die der trocknen Phosphorsäure füllt man ein, man das Gewicht des kieseligen Natriums von der gewogenen Masse abzieht. — Die Bestimmung der Phosphorsäure erfordert chemisch, dass in der Flüssigkeit keine Säure enthalten ist, die mit dem Natrium bildet, welches durch Glühen mit einem Alkali verwandelt wird.

Die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure kann auch vermittelt metallischen Eisen auf die Weise, wie die der Arsensäure nach Berthier's Methode, welche S. 306. ausführlich beschrieben ist. Diese Methode hat den Vortheil, dass sie in mehreren Fällen angewandt werden kann, in welchen die Bestimmung der Phosphorsäure vermittelt Bleioryd nicht möglich ist: denn in Flüssigkeit kann, bei Anwendung der Methode von Berthier, nicht bloß Salpetersäure, sondern auch Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und selbst auch feuerbegehende Alkalien enthalten. Da die Phosphorsäure nicht wie die Arsensäure vermittelt Schwefelwasserstoffgas bestimmt werden kann, so kann die Methode von Berthier mehr Anwendung finden bei der Bestimmung der Phosphorsäure, als bei der der Arsensäure. Zwei Theile Phosphorsäure, die man in der Flüssigkeit vermuthet, kann man etwas weniger als einen Theil

Ist die Phosphorsäure in
halten, so kann sie, weder
weniger wenn sie mit Erde
enthalten ist, als phosphorsaure
die Weise bei quantitativen
dafs man zu der Auflösung,
moniak übersättigt hat, eine
rer Talkerde setzt, welche von
Auflösung von Chlorwasserstoffsäure
den ist, dafs Ammoniak in ihr
vorbringt. Es fällt dann zwar
phosphorsäure phosphorsaure Ammonium
che aber nur bei einem Ueber-
ren Salzen unlöslich ist, und die
schusse des Talkerdesalzes sich
det. So zweckmäfsig daher die
Auflösung eines phosphorsauren
satze von Ammoniak die Talkerde
men (S. 33.), so darf umgekehrt
Bestimmung der Phosphorsäure
denn die Resultate, welche man
nen sich sehr von der Wahrheit
erdesalz sich ent dazu eignet

verbunden. Am genauesten findet man bei der Untersuchung phosphorsaurer Verbindungen die Menge der Phosphorsäure dadurch, daß man in einer gewogenen Menge der Verbindung nur die Menge der Basen, oder der mit der Phosphorsäure verbundenen Substanzen bestimmt, und den Verlust als den Gehalt an Phosphorsäure ansieht.

Bestimmung der phosphorichten und der unterphosphorichten Säure. — Auf eine ähnliche Weise, wie die Phosphorsäure, kann die phosphorichte und unterphosphorichte Säure in einer Flüssigkeit quantitativ bestimmt werden. Man setzt zu der Auflösung eine gewogene Menge Bleioxyd, und zugleich auch so viel Salpetersäure, als erforderlich ist, um die phosphorichte oder die unterphosphorichte Säure höher zu oxydiren. Wenn man darauf das Ganze durch Abdampfen bis zu einem sehr geringen Volumen gebracht hat, spült man es in einen kleinen gewogenen Platintiegel hinein, und dampft es in diesem bis zur Trockniß ab; die trockene Masse glüht man dann, und bestimmt das Gewicht derselben. Der Rückstand besteht aus Phosphorsäure und Bleioxyd. Zieht man vom Gewichte desselben das des angewandten Bleioxyds ab, so erfährt man die darin befindliche Menge Phosphorsäure. Aus dem Gewichte der Phosphorsäure berechnet man dann die Menge der phosphorichten oder unterphosphorichten Säure.

Die phosphorichte oder die unterphosphorichte Säure wird vorzüglich erst durch das gebildete salpetersaure Bleioxyd beim Glühen des Rückstandes vollständig oxydirt. Beim Glühen muß man vorsichtig sein, da die Masse sich dabei ausbläht, wodurch leicht ein Verlust verursacht wird. Auch wenn man eine zu große Menge Bleioxyd angewandt hat, kann beim unvorsichtigen Erhitzen ein Verlust entstehen, weil sich dann zu viel salpetersaures Bleioxyd gebildet hat, welches, ehe es zersetzt wird, stark decrepitiert.

Die phosphorichte und die unterphosphorichte Säure

Trennung der Phosphorsäure von den Oxy-
des Antimons, des Zinnes, des Goldes, des
Silbers, des Silbers, des Kupfers, des
Antimons, des Bleies und des Cadmiums. — Ist
 Phosphorsäure mit diesen Oxyden verbunden, so löst man
 eine abgewogene Menge der Verbindung in einer Säure
 hinzu, wozu man in den meisten Fällen, nur nicht wenn
 Zinnoxyd oder Silberoxyd zugegen sind, am besten Chlor-
 wasserstoffsäure nimmt; die Auflösung verdünnt man dann
 mit Wasser, und fällt das Oxyd durch einen Strom von
 Schwefelwasserstoffgas. Das erhaltene Schwefelmetall be-
 stimmt man auf die Weise, wie es früher angegeben ist,
 und bestimmt die Menge des Oxyds. Der Gehalt an
 Phosphorsäure ergibt sich dann am besten aus dem Ver-
 höltniß. Sonst kann derselbe auch, nach vollständiger Entfer-
 nung jeder Spur von Schwefelwasserstoff, vermittelst Ei-
 sen bestimmt werden.

Venn Phosphorsäure mit Silberoxyd oder Bleioxyd
verbunden ist, so kann man auf eine andere Weise ver-
fahren. Man löst dann die Verbindung nur in Salpeter-
 säure auf, und fällt aus der Auflösung, wenn Silberoxyd
 mit Phosphorsäure verbunden ist, das Silberoxyd durch
 Chlorwasserstoffsäure. Aus dem erhaltenen Chlorsilber
 bestimmt man die Menge des Silberoxyds, woraus sich
 die der Phosphorsäure ergibt, wenn man dieselbe
 noch vermittelst Eisens bestimmen will.

Ist in der salpetersauren Auflösung Bleioxyd, so fällt
es durch Schwefelsäure, und setzt zu der Auflö-
sung Alkohol; es scheidet sich dann das schwefelsaure
Oxyd vollständig aus, da es in einer spirituösen Auf-
lösung ganz unauflöslich ist. Man süßt dasselbe mit
 Wasser aus. Aus dem Gewichte des erhaltenen schwe-
 ren Bleioxyds berechnet man die Menge des Blei-
 oxyds, woraus sich die der Phosphorsäure durch den Ver-
 höltniß ergibt.

Trennung der Phosphorsäure von der Ar-

seniksäure und den genannten Oxyden. — Besteht eine zu untersuchende Substanz aus Phosphorsäure, aus Arseniksäure und einem der genannten Metalloxyde, die sich aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas vollständig fällen lassen, — Verbindungen, die in der Natur vorkommen, und in welchen sich die Phosphorsäure und die Arseniksäure, da sie isomorph sind, in den verschiedenartigsten Verhältnissen vertauschen können, — so kann die Analyse nach zwei verschiedenen Methoden geschehen. Die Verbindung wird durch eine Säure aufgelöst, wozu sich in den meisten Fällen Chlorwasserstoffsäure, in einigen Fällen Salpetersäure am besten eignet. Nach der einen Methode verdünnt man die Auflösung mit einer hinreichenden Menge Wasser, um fällt durch Schwefelwasserstoffgas das Metalloxyd und die Arseniksäure als Schwefelmetalle. Das Schwefelarsenik und das Schwefelmetall trennt man darauf von einander und bestimmt daraus den Gehalt an Arseniksäure und an Metalloxyd. Nach der anderen Methode übersättigt man die saure Auflösung mit Ammoniak, und setzt eine hinreichende Menge Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu, um bloß das Metalloxyd als Schwefelmetall niederschlagen; aus der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit fällt man dann durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure das Schwefelarsenik. In diesem Falle dürfen die Oxyde des Antimons und des Zinnes nicht in der Substanz enthalten sein, weil sich die Schwefelverbindungen beider Metalle, wie das Schwefelarsenik, in einem Ueberschusse des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks auflösen. Da schon früher an den gehörigen Orten alle Vorsichtsmaßregeln angegeben sind, die bei Untersuchungen dieser Art nicht versäumt werden dürfen, so kann die Beschreibung derselben hier übergangen werden. Wenn man nun die Menge der Arseniksäure und die des Metalloxyds gefunden hat, berechnet man die Menge der Phosphorsäure, welche weder durch Schwefelwasserstoffgas, noch durch

Schwefelwasserstoff-Ammoniak verändert wird, aus dem Verluste. — Besteht eine zu untersuchende Verbindung aus Phosphorsäure, aus arsenichter Säure und einem der genannten Metalloxyde, so ist der Gang der Untersuchung der nämliche.

Trennung der Phosphorsäure von den Oxyden des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans. — Ist Phosphorsäure mit diesen Oxyden verbunden, so analysirt man eine solche Verbindung auf folgende Weise: Man löst eine gewogene Menge davon in einer Säure, wozu Chlorwasserstoffsäure sich am besten eignet, auf, übersättigt die Auflösung mit Ammoniak, und fällt dann die Metalloxyde durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetalle. Wenn man die chlorwasserstoffsäure Auflösung dieser phosphorsauren Metalloxyde mit Ammoniak sättigt, wird anfangs die phosphorsaure Verbindung gefällt, doch löst sie sich in einigen Fällen im Ueberschusse des Ammoniaks wieder auf; indessen wenn auch die phosphorsaure Verbindung gefällt bleibt, so wird sie doch durch Digestion mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak vollständig zersetzt, so daß das abgeschiedene Schwefelmetall ganz frei von Phosphorsäure ist. Man bestimmt aus dem erhaltenen Schwefelmetall die Menge des Metalloxyds, die sich in der Verbindung befindet, nach Methoden, die im Vorhergehenden angegeben sind, und findet dann den Gehalt an Phosphorsäure durch den Verlust. — Auf dieselbe Weise können auch die Verbindungen der Phosphorsäure mit den Oxyden des Cadmiums, des Bleies, des Wismuths, des Kupfers, des Silbers und des Quecksilbers untersucht werden; es würde jedoch unzweckmäfsig sein, die Verbindungen der Phosphorsäure mit dem Bleioxyde und dem Silberoxyde auf diese Weise zu analysiren, da die früher angeführten Methoden, wonach diese Verbindungen quantitativ bestimmt werden, einfacher sind.

Trennung der Phosphorsäure von den Oxy-

Schwefelwasserstoff-Ammoniak verändert wird, aus dem Verluste. — Besteht eine zu untersuchende Verbindung aus Phosphorsäure, aus arsenichter Säure und einem der genannten Metalloxyde, so ist der Gang der Untersuchung der nämliche.

Trennung der Phosphorsäure von den Oxyden des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans. — Ist Phosphorsäure mit diesen Oxyden verbunden, so analysirt man eine solche Verbindung am besten auf folgende Weise: Man löst eine gewogene Menge davon in einer Säure, wozu Chlorwasserstoffsäure sich am besten eignet, auf, übersättigt die Auflösung mit Ammoniak, und fällt dann die Metalloxyde durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetalle. Wenn man die chlorwasserstoffsäure Auflösung dieser phosphorsauren Metalloxyde mit Ammoniak sättigt, wird anfangs die phosphorsaure Verbindung gefällt, doch löst sie sich in einigen Fällen im Ueberschusse des Ammoniaks wieder auf; indessen wenn auch die phosphorsaure Verbindung gefällt bleibt, so wird sie doch durch Digestion mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak vollständig zersetzt, so daß das abgeschiedene Schwefelmetall ganz frei von Phosphorsäure ist. Man bestimmt aus dem erhaltenen Schwefelmetall die Menge des Metalloxyds, die sich in der Verbindung befand, nach Methoden, die im Vorhergehenden angegeben sind, und findet dann den Gehalt an Phosphorsäure durch den Verlust. — Auf dieselbe Weise können auch die Verbindungen der Phosphorsäure mit den Oxyden des Cadmiums, des Bleies, des Wismuths, des Kupfers, des Silbers und des Quecksilbers untersucht werden; es würde jedoch unzumuthig sein, die Verbindungen der Phosphorsäure mit dem Bleioxyde und dem Silberoxyde auf diese Weise zu analysiren, da die früher angeführten Methoden, wonach diese Verbindungen quantitativ bestimmt werden, einfacher sind.

Trennung der Phosphorsäure von den Oxy-

den des Urans und des Nickels. — Die Verbindungen der Phosphorsäure mit den Metalloxyden, die sich weder aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas, noch gut aus einer ammoniakalischen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällen lassen, wie die Oxyde des Urans und des Nickels, sind schwieriger zu untersuchen. Man könnte die Verbindung des Nickeloxys mit der Phosphorsäure wohl in Chlorwasserstoffsäure auflösen, und die Auflösung mit Ammoniak sättigen, um durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak das Nickeloxys als Schwefelnickel zu fällen; doch hat diese Operation, wie schon S. 129. erwähnt worden ist, ihre Schwierigkeiten. Auch bei den Verbindungen der Phosphorsäure mit dem Uranoxys kann diese Methode nicht gut angewandt werden. Um daher die Menge dieser Metalloxyde in einer solchen Verbindung zu bestimmen, verfährt man auf folgende Weise: Man mengt eine gewogene Quantität davon mit ungefähr dem Dreifachen des Gewichts an trockenem kohlensauren Kali oder kohlensauren Natron in einem großen Platintiegel zusammen, und glüht sie damit. Die geglühte Masse behandelt man alsdann mit Wasser, worin sich das entstandene phosphorsaure und das überschüssig zugesetzte kohlensaure Alkali auflöst, während die Metalloxyde ungelöst zurückbleiben. Man süßt diese mit Wasser aus, und bestimmt das Gewicht derselben. Die Menge der Phosphorsäure, die mit den Metalloxyden verbunden war, ergibt sich dann aus dem Verluste. — Man muß immer die ungelöst zurückgebliebenen Metalloxyde in Chlorwasserstoffsäure auflösen und wiederum fällen, weil sie gewöhnlich nicht unbeträchtliche Mengen von Alkali enthalten, die durch Auswaschen nicht davon zu trennen sind; dies ist besonders der Fall, wenn man Uranoxys auf diese Weise von der Phosphorsäure getrennt hat. Das Uran bleibt in Verbindung mit dem Alkali als Uranoxys-Kali oder Natron zurück; man muß es in Chlorwasserstoffsäure auflösen und durch Ammo-

niak fällen. Der Niederschlag wird mit einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak gewaschen, darauf geglüht, und nach dem Glühen gewogen. — Berzelius hat sich dieser Methode bedient, um in dem Uranit, einer in der Natur vorkommenden Verbindung, die Phosphorsäure von dem Uranoxyde zu trennen.

Die Trennung der Phosphorsäure von Metalloxyden kann überhaupt bei mehreren phosphorsauren Metalloxyden durch Schmelzen mit einem Ueberschusse von kohlen saurem Alkali bewirkt werden, wenn die Metalloxyde in kohlen saurem und auch in reinem Alkali vollkommen unauflöslich sind. Sie ist z. B. auch anwendbar, wenn Phosphorsäure von den Oxyden des Eisens, des Zinks, des Kobalts, des Kupfers und einiger anderen Metalle getrennt werden soll. Die Methode hat noch den Vortheil, daß die Phosphorsäure in der alkalischen Auflösung, nachdem dieselbe durch eine Säure übersättigt worden ist, vermittelt Eisens bestimmt werden kann. Besser ist es indessen in den meisten Fällen, die Metalloxyde durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu fällen, da diese Methode der Trennung sicherer und mit weniger Schwierigkeiten verknüpft ist.

Trennung der Phosphorsäure von den Oxyden des Chrms. — Diese Trennung ist mit Schwierigkeiten verbunden. In einer neutralen verdünnten Auflösung trennt man die Phosphorsäure von der Chromsäure vermittelt einer Auflösung von Chlorcalcium, von welcher nur die Phosphorsäure als phosphorsaure Kalkerde, nicht aber die Chromsäure gefällt wird. Die phosphorsaure Kalkerde wird abfiltrirt, ausgesüßt, geglüht und ihrem Gewichte nach bestimmt. In den meisten Fällen ist sie neutrale phosphorsaure Kalkerde, und der Gehalt an Phosphorsäure kann aus dem Gewichte derselben berechnet werden. Besser ist es indessen, den Gehalt an Phosphorsäure in ihr noch zu bestimmen, was nothwendig ist,

wenn die Auflösung, aus welcher sie gefällt worden ist, nicht neutral, sondern sauer war, und deshalb durch Ammoniak neutralisirt werden mußte. Die Methode, nach welcher man den Gehalt der Phosphorsäure in der phosphorsauren Kalkerde bestimmt, wird weiter unten angegeben werden.

Eine saure Auflösung, in welcher die Phosphorsäure von der Chromsäure getrennt werden soll, wird mit Ammoniak gesättigt, und dann mit einer Auflösung von Chlorcalcium versetzt. Hat man sie mit Ammoniak etwas übersättigt, so muß die phosphorsaure Kalkerde rasch, und gegen den Zutritt der Luft geschützt, filtrirt werden, da mit sie nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde. — Ist die Auflösung alkalisch, und enthält ein kohlensaures Alkali, so muß sie mit Salpetersäure übersättigt und längere Zeit, am besten 24 Stunden, an einem mäßig erwärmten Ort gestellt werden, damit alle freie Kohlensäure vollständig entweiche. Man sättigt sie dann auf mit Ammoniak, und versetzt sie mit einer Auflösung von Chlorcalcium.

Die von der phosphorsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit dampft man bis zur Trockniß ab, und glüht die trockene Masse, wenn sie ammoniakalische Salze enthält. Den Rückstand mengt man mit kohlensaurem und salpetersaurem Alkali, und behandelt die geschmolzene Masse wie es oben, S. 298., angeführt worden ist.

Die Trennung des Chromoxyds von der Phosphorsäure würde auf die Weise statt finden können, daß man durch Schmelzen mit Kalihydrat und salpetersaurem Kali das Chromoxyd in der Verbindung in Chromsäure verwandelt, und die Trennung desselben von der Phosphorsäure auf die so eben angeführte Methode bewerkstelligt. Die Trennung des Chromoxyds von der Phosphorsäure würde vermittelst Glühen mit kohlensaurem Kali oder Natron auf dieselbe Weise statt finden können, wie die des Nickeloxyds, des Uranoxyds und anderer Oxyde, die in Auflösungen von kohlensauren Alkalien unlöslich sind.

enn das Glühen beim Ausschluss der Luft geschehen konnte, durch welche ein Theil des Chromoxyds in Chromsäure verwandelt wird, welche sich bei der nachherigen Behandlung der geglühten Masse mit Wasser mit dem phosphorsauren Alkali auflösen würde.

Trennung des Phosphors von den Metallen. — Die Verbindungen des Phosphors mit solchen Metallen, die sich aus ihren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällen lassen, übergießt man mit Salpetersäure oder Königswasser, und erwärmt sie damit; sie lösen sich dann vollkommen, selbst wenn sie auch viel Phosphor enthalten, ohne Rückstand von Phosphor auf. Die Auflösung wird auf dieselbe Weise behandelt, wie die saure Auflösung eines phosphorsauren Metalloxyds. Es giebt indessen nur wenige Metalle, die sich mit dem Phosphor zu Phosphormetallen verbinden. Vorzüglich sind dies nur Kupfer, Chrom, Eisen, Nickel und Kobalt, doch können diese sich in vielen Verhältnissen mit dem Phosphor vereinigen. — Von Chlorwasserstoffsäure werden die Phosphorverbindungen der Metalle, die mit Hülfe einer Säure aus Wasser zersetzen, wie Eisen, Nickel und Kobalt, gar nicht, auch nicht in der Wärme angegriffen.

Die Verbindungen des Phosphors mit den genannten Metallen können auch sehr gut auf eine ähnliche Weise, wie die des Arseniks von denselben, durch Schmelzen im gepulverten Zustande mit salpetersaurem und kohlensaurem Alkali zersetzt werden (S. 314.).

Trennung der Phosphorsäure von der Yttererde. — Die Trennung der Phosphorsäure von den nicht alkalischen Erden ist oft mit außerordentlichen Schwierigkeiten verbunden. Die Phosphorsäure bildet mit ihnen Verbindungen, die den reinen Erden so ähnlich sind, dass selbst die ausgezeichnetsten Chemiker bei quantitativen Analysen einen sehr bedeutenden Gehalt an Phosphorsäure oft ganz übersehen haben.

Mit der Yttererde bildet die Phosphorsäure eine Ver-

bindung, die in der Natur vorkommt; um beide von einander zu trennen, schmilzt man, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. III. S. 204.), die Verbindung mit kohlensaurem Natron zusammen. Die geschmolzene Masse behandelt man dann mit Wasser; in diesem Wasser lösen sich phosphorsaures und kohlensaures Natron auf, während Yttererde zurückbleibt.

Trennung der Phosphorsäure von der Thonerde. — Ganz besonders schwierig ist es, die Phosphorsäure von der Thonerde zu trennen. Die phosphorsaure Thonerde verhält sich gegen reine Kalialösung ungefähr so, wie reine Thonerde. Auch durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron kann die Phosphorsäure von der Thonerde nicht getrennt werden, da die phosphorsaure Thonerde in einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Natron auflöslich ist.

Nach Berzelius (*Annales de Chimie et de Physique*, T. XII. pag. 15.) geschieht die Analyse der Verbindung auf folgende Weise: Zuerst wird die nöthige Menge davon fein gepulvert und gewogen; darauf versetzt sie mit höchst fein gepulverter reiner Kieselsäure und kohlensaurem Natron in einem Platintiegel gemengt, während einer halben Stunde der Rothglühhitze ausgesetzt. Besteht die Verbindung vorzüglich nur aus Phosphorsäure und Thonerde, so macht man das Gemenge, daß es aus zwei Theilen der Verbindung, $1\frac{1}{2}$ Theilen Kieselsäure und ungefähr 6 Theilen kohlensauren Natrons besteht. Die Kieselsäure, die man bei der Analyse phosphorsaurer Substanzen erhalten hat, paßt hierzu am besten; in Ermangelung derselben kann man jedoch eben so gut fein geschlämmten Bergkrystall nehmen. Die gegläutete Masse digerirt man mit Wasser, filtrirt das Ungelöste ab und stüßt es mit Wasser aus. In der Auflösung befindet sich die ganze Menge der Phosphorsäure als phosphorsaures Natron und das überschüssig hinzugesetzte kohlensaure Natron. Der Rückstand besteht aus Kieselsäure.

bunden mit Thonerde und Natron. Eine kleine Quantität von kieselisaurem Natron hat sich noch mit aufgesetzt; um diese zu fällen, setzt man zu der Auflösung etwas kohlenisaures Ammoniak, und läßt sie damit digeriren.

Den so erhaltenen kleinen Niederschlag vereinigt man mit der durch Wasser nicht gelösten Masse. Diese übergießt man dann mit Chlorwasserstoffsäure, und dampft die Ganze in einer Platinschale oder Porcellanschale bis zum vollkommenen Trockniß ab, wodurch die Kieselsäure flüchtig wird. Die trockene Masse befeuchtet man nun gleichförmig mit Chlorwasserstoffsäure, und übergießt sie nach einiger Zeit mit Wasser. Es bleibt dann die ganze Menge der angewandten Kieselsäure ungelöst zurück; die Thonerde hat sich aufgelöst und wird aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch kohlenisaures Ammoniak gefällt. Sind auch andere Basen zugegen, so haben sich diese neben der Thonerde aufgelöst. Die Menge der Phosphorsäure bestimmt man gewöhnlich durch den Verlust, wenn sich bei der Verbindung keine andere Säure neben derselben findet, die mit Natron ein auflösliches Salz bildet. Will man indessen den Gehalt an Phosphorsäure so genau, wie man sich thun läßt, unmittelbar bestimmen, so muß man Methoden anwenden, die weiter unten werden beschrieben werden.

Die Methode, deren sich Fuchs bedient, um Phosphorsäure von Thonerde zu trennen (Schweigger's Arb., Th. XXIV. S. 127.), ist folgende: Man löst die kugelige Verbindung in einer Auflösung von reinem Kali auf, und setzt zu dieser Auflösung eine Auflösung von kieselisaurem Kali (sogenannte Kieselweichigkeit) hinzu. Man erhält eine dicke schleimartige Masse, die man mit Wasser verdünnt, und darauf bis zum Sieden erhitzt; darauf setzt sich ein starker Niederschlag ab, welcher aus kieselisaurem Thonerde-Kali besteht. Diesen Niederschlag behandelt man mit Chlorwasserstoffsäure, und dampft darauf die aus Kieselsäure entstandene Gallerte

bis zur Trocknifs ab; die Kieselsäure wird dann auf dieselbe Weise abgeschieden, wie bei der Methode von Berzelius. Aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Thonerde. — Die vom kiesel-sauren Thonerde-Kali abfiltrirte Flüssigkeit enthält die ganze Menge der Phosphorsäure, die in der Verbindung enthalten ist.

Trennung der Phosphorsäure von der Talkerde. — Die Trennung der Phosphorsäure von der Talkerde geschieht auf die Weise, dafs man die Verbindung mit kohlen-saurem Kali oder Natron glüht, und die geglühte Masse mit Wasser behandelt, welches phosphorsaures und überschüssiges kohlen-saures Alkali auflöst, und die Talkerde ungelöst zurückläfst.

Trennung der Phosphorsäure von der Kalkerde, der Strontianerde und der Baryterde. — Die Trennung der Phosphorsäure von diesen Erden ist mit keinen Schwierigkeiten verbunden und giebt sehr genaue Resultate. Man löst eine gewogene Menge der Verbindung in einer Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure auf. Wenn die Phosphorsäure nur mit Baryterde verbunden ist, verdünnt man die saure Auflösung mit Wasser, und fällt aus ihr durch hinzugesetzte Schwefelsäure die Baryterde; aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsauren Baryterde berechnet man dann den Gehalt an Baryterde. Die Menge der Phosphorsäure ergibt sich auf diese Weise aus dem Verluste.

Wenn hingegen die Phosphorsäure mit Strontianerde oder Kalkerde verbunden ist, setzt man zu der chlorwasserstoffsäuren Auflösung Spiritus, und fällt dann durch Schwefelsäure die Erden als schwefelsaure Salze. Diese sind in Spiritus ganz unauflöslich, und werden daher vollkommen aus der Auflösung gefällt; man süfst sie noch mit Spiritus aus, und glüht sie dann. Nach dem Glühen bestimmt man das Gewicht derselben, woraus man dann den Gehalt an Strontianerde oder Kalkerde berechnet.

Die Menge der Phosphorsäure wird durch den Verlust bestimmt.

Die sauren Verbindungen der Phosphorsäure mit den genannten Erden sind im geglühten Zustande in Chlorwasserstoffsäure unauflöslich. Sie können zersetzt werden, wenn man sie im gepulverten Zustande in einer Platinschale mit concentrirter Schwefelsäure siedet und ziemlich lange im Sieden erhält; doch muß dasselbe nicht so lange fortgesetzt werden, bis alle Schwefelsäure verrauchet ist. Uebergießt man nach dem Erkalten die zersetzte Masse vorsichtig mit Wasser, so löst sich darin die entstandene schwefelsaure Erde nicht auf, wenn sie Baryterde ist. Ist Strontianerde oder Kalkerde vorhanden, so wird die durch Schwefelsäure zersetzte Masse mit Spiritus übergossen, und die darin unlösliche schwefelsaure Verbindung damit ausgesüßt. Es ist oben schon angeführt worden, daß die Verbindungen der Phosphorsäure mit dem Bleioxyd auf eine ganz ähnliche Weise untersucht werden können.

Die Verbindungen der Phosphorsäure mit den alkalischen Erden können auch auf die Weise untersucht werden, daß man eine gewogene Menge derselben mit dem dreifachen Gewicht an kohlen saurem Natron oder Kali im Platintiegel schmilzt. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, welches die Erde im kohlen sauren Zustande und frei von Phosphorsäure zurückläßt. Die Auflösung besteht aus phosphorsaurem und überschüssigem kohlen sauren Alkali.

Trennung der Phosphorsäure vom Kali und Natron. — Wenn die Phosphorsäure mit diesen beiden Alkalien verbunden ist, geschieht die quantitative Bestimmung derselben, nach Mitscherlich (*Annales de Chimie et de Physique*, T. XIX. pag. 369.), am besten auf die Weise, daß man die Menge der Base bestimmt und den Gehalt an Phosphorsäure durch den Verlust findet. Man löst eine gewogene Quantität der phosphor-

sauren Verbindung in Wasser auf, und setzt zu Flüssigkeit eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd hinzu. Die Phosphorsäure verbindet sich dann mit dem Bleioxyd, und wird völlig gefällt, selbst wenn die ursprüngliche Verbindung eine saure phosphorsaure Verbindung war. Die Fällung fast ganz unlöslich in Essigsäure ist. Der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt. Aus der filtrirten Flüssigkeit könnte man das überschüssig hinzugesetzte Bleioxyd durch einen Strom von Schwefelwasserstoff als Schwefelblei fällen, doch ist es besser und einfacher unter andern Umständen verknüpft, zu der Flüssigkeit eine Lösung von kohlenisaurem Ammoniak zu setzen, auf das Ganze zu erwärmen; das überschüssig zugesetzte Bleioxyd wird dann als kohlenisaures Salz gefällt. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit dampft man bis zur Trockne ab und glüht den Rückstand. Hierauf bestimmt man das Gewicht des erhaltenen kohlenisauren Alkali. Dies geschieht nicht mit großer Genauigkeit geschehen kann. z. B. beim kohlenisauren Kali, behandelt man es mit Salzsäure oder Schwefelsäure, und berechnet das Gewicht des Chlormetall oder des schwefelsauren Salzes den Alkaligehalt der phosphorsauren Verbindung. Die Menge der Phosphorsäure ergibt sich dann aus dem Verlust.

Zur Fällung der Phosphorsäure kann man eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd nicht mit gleichem Erfolge durch eine Lösung von Chlorbaryum anwenden. Die phosphorsaure Baryterde ist nicht ganz unlöslich in Wasser; auch die Löslichkeit derselben bedeutend vermehrt, wenn man eine zu untersuchende phosphorsaure Verbindung ein lösliches Salz ist, und deshalb Ammoniak zur Auflösung hinzusetzen gesetzt werden muß. Die überschüssig zugesetzte Baryterde kann nicht so gut durch kohlenisaures Ammoniak, wie durch Schwefelsäure fortgeschafft werden; man sie durch Schwefelsäure, und hat man vorzuziehen Ammoniak zu der Auflösung des phosphorsauren Salzes.

zugefügt, so entsteht zugleich schwefelsaures Ammoniak, welches man von einem feuerbeständigen schwefelsauren alkalischen Salze durch Glühen nicht gut fortreiben kann, ohne einen Verlust zu verursachen.

Die neutralen Verbindungen der Phosphorsäure mit dem Kali und Natron können, wenn sie bis zum Glühen erhitzt worden sind, auf eine leichtere Weise untersucht werden; man versetzt die Auflösung derselben mit salpetersaurer Silberoxydauflösung. Man erhält dadurch einen weissen Niederschlag von neutralem phosphorsauren Silberoxyd, der nach dem Filtriren und Trocknen wie Chlorsilber geschmolzen (S. 166.) und seinem Gewichte nach bestimmt werden kann, aus welchem man das der Phosphorsäure berechnet. Man kann ihn auch nach dem Schmelzen durch Salpetersäure zerlegen, und in der Auflösung das Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber fällen und bestimmen, wodurch man sicherer noch den Gehalt an Phosphorsäure findet (S. 401.). — In der vom phosphorsauren Silberoxyd abfiltrirten Flüssigkeit wird zuerst das überschüssig zugesetzte Silberoxyd mittelst Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber gefällt, und darauf das Alkali in der Auflösung, welche Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure enthält, nach Methoden bestimmt, die im Vorhergehenden angegeben sind.

Es ist indessen nicht möglich, auf die angeführte Art die ungelöhten Salze der Phosphorsäure mit dem Kali und Natron, deren Auflösungen mit salpetersaurer Silberoxydauflösung einen gelben Niederschlag von basisch phosphorsaurem Silberoxyd geben, zu untersuchen. Nach der Fällung, mittelst des Silbersalzes, bleibt eine nicht unbedeutende Menge von Phosphorsäure in der vom basisch phosphorsauren Silberoxyd abfiltrirten Flüssigkeit zurück.

Trennung der Phosphorsäure vom Lithion.
— Besondere Schwierigkeiten finden bei der Trennung des Lithions von der Phosphorsäure statt, vorzüglich dann,

wenn Natron noch zugegen ist. Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. IV. S. 217.) hat sich folgende Methode bedient, um diese Verbindungen zu zerlegen. Eine gewogene Quantität der Verbindung wird mit der doppelten Menge kohlensaurer Kalkerde in einem Platintiegel gemengt und zusammengeschmolzen; die geschmolzene Masse wird mit der gehörigen Sorgfalt zu Pulver gerieben und mit Wasser ausgekocht. Die Flüssigkeit enthält dann Kalkerde und die ganze Menge der Alkalien im kohlensauren Zustande, während phosphorsaure Kalkerde ungelöst zurückbleibt. Es wird nun die Flüssigkeit mit Oxalsäure gesättigt, die oxalsaure Kalkerde abfiltrirt, die abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trockniss verdunstet, und die trockene Masse geglüht. Das so erhaltene kohlensaure Alkali wird geglüht und gewogen.

Trennung der Phosphorsäure von mehreren Basen in zusammengesetzten Verbindungen. — Die Untersuchung der phosphorsauren Verbindungen wird schwierig, wenn sie mehrere Basen zugleich enthalten, die sich nicht alle aus sauren oder neutralen Lösungen durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetalle fällen lassen. z. B. wenn Phosphorsäure mit einem Metalloxyd und zugleich mit einer Erde verbunden ist. Die Untersuchung geschieht dann auf folgende Weise: Man glüht eine gewogene Menge der Verbindung mit kohlensaurem Kali oder Natron, und behandelt die geglühte Masse mit Wasser. In den meisten Fällen löst dies nur das überschüssig hinzugesetzte kohlensaure Alkali und das entstandene phosphorsaure Alkali auf. Die Basen, mit denen die Phosphorsäure vorher verbunden war, bleiben ungelöst zurück; man löst sie in Chlorwasserstoffsäure auf, und trennt sie nach Methoden, die schon früher angegeben worden sind.

Von allen Methoden, die Basen in phosphorsauren Verbindungen zu bestimmen, ist unstreitig diese die alle

regelmäßigste. Sie läßt sich, wie schon angeführt worden ist, bei der Analyse aller einfachen und zusammengesetzten phosphorsauren Verbindungen anwenden, deren Eisen nicht durch kohlen-saures Alkali gelöst werden; also bei der der Verbindungen der alkalischen Erden und der meisten Metalloxyde mit Phosphorsäure. Sie läßt sich auch, wie schon oben erwähnt worden ist, wenn phosphor-saure Thonerde zugegen ist, anwenden. — Die Bestimmung der Phosphorsäure in der wässrigen Auflösung geschieht, wie es weiter unten wird angeführt werden.

Um in Verbindungen, die phosphorsaure Kalkerde und phosphorsaures Eisenoxydul oder Eisenoxyd enthalten, die Basen von einander zu trennen, kann man sich außer der erwähnten Methode noch einer andern bedienen. Berzelius bedient sich (Jahresbericht 1822, S. 121.) der Methode, die zuerst Herschel (*Edinburgh Phil. Trans., T. VI. pag. 300.*) zur Scheidung des Eisenoxyds von anderen Oxyden vorgeschlagen hat. Man löst die Verbindung in einer Säure auf, und oxydirt das Eisen, wenn es als Oxydul vorhanden ist, durch Salpetersäure, oder durch Chlorgas zu Eisenoxyd. Darauf sättigt man

Flüssigkeit mit einer Auflösung von kohlen-saurem Ammoniak so genau wie möglich, oder vielmehr so, daß eine Fällung sich zu zeigen anfängt, und kocht sie dann; dadurch wird das Eisenoxyd gefällt, während die phosphorsaure Kalkerde aufgelöst bleibt. Diese Methode gründet sich darauf, daß die neutralen Eisenoxydsalze durch Kochen aus ihren Auflösungen gefällt werden. Da aber auch die kleine Menge von freier Säure noch etwas Eisenoxyd aufgelöst bleiben kann, so muß man zu der filtrirten Flüssigkeit noch etwas Alkali setzen, und sie noch einmal kochen, bis sie so wenig sauer geworden ist, daß darin kein Eisenoxyd mehr aufgelöst sein kann. Das gefällte Eisenoxyd löst man, da es immer Phosphorsäure enthält, noch einmal in Chlorwasserstoffsäure auf; die Auflösung sättigt man mit Ammoniak, und fällt durch

Schwefelwasserstoff-Ammoniak das Eisenoxyd als Schwefeleisen. Die Flüssigkeit, worin die Kalkerde aufgelöst ist, concentrirt man durch Abdampfen; darauf fällt man die Kalkerde durch Schwefelsäure und Alkohol.

Bei der Analyse der phosphorsauren Salze muß überhaupt noch berücksichtigt werden, daß zwar alle sauren, neutrale und basische Verbindungen der Phosphorsäure in Säuren auflöslich sind, daß aber sehr viele saure phosphorsaure Salze in Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure sich nicht auflösen, wenn sie gegläht worden sind. Diese können auf die Weise zerlegt werden, daß man eine gewogene Menge davon mit dem dreifachen Gewicht an kohlsaurem Kali oder Natron schmilzt, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt. Mit wenigen Umständen ist ein Verfahren verbunden, das schon oben, S. 411., angeführt wurde. Man pulvert die unlösliche Verbindung, und legt eine gewogene Quantität davon in eine etwas große Platinerschale; dann übergießt man sie mit concentrirter Schwefelsäure, und kocht sie damit längere Zeit, doch muß man darauf sehen, daß nicht der ganze Ueberschuß an Schwefelsäure verdampft. Hierauf setzt man vorsichtig Wasser hinzu; es löst sich die Verbindung nun vollkommen auf, wenn die Base des phosphorsauren Salzes nicht eine von denen ist, die mit Schwefelsäure eine unlösliche oder schwerlösliche Verbindung bilden, wie Bleioxyd, Kalkerde, Strontianerde und Baryterde.

Bei fast allen Scheidungen der Phosphorsäure von den verschiedenen Basen, die bis jetzt abgehandelt worden sind, ist nicht erwähnt worden, wie die Menge der Phosphorsäure unmittelbar bei der Untersuchung phosphorsaurer Verbindungen bestimmt wird. Die unmittelbare Bestimmung derselben kann nicht mit solcher Genauigkeit geschehen, wie die vieler anderer Substanzen; unstreitig geben die Analysen phosphorsaurer Verbindungen die genauesten Resultate, bei denen die Menge der Ba-

e mit Genauigkeit bestimmt, und die der Phosphore aus dem Verluste gefunden wird. In manchen Fällen indessen, vorzüglich dann, wenn sehr viele Basen vorhanden sind, kann es nothwendig, oder doch von Nutzen sein, die Menge der Phosphorsäure unmittelbar bestimmen.

Hat man die Basen von der Phosphorsäure durch Schwefelwasserstoffgas entfernt, und aus der davon abirten sauren Flüssigkeit durch längeres Erhitzen jeder von Schwefelwasserstoffgas verjagt, so pflegt man die Menge der Phosphorsäure auf folgende Weise zu bestimmen: Man sättigt die Flüssigkeit mit Ammoniak, setzt dann die Auflösung eines Salzes hinzu, mit dessen Base die Phosphorsäure eine unlösliche Verbindung bildet. Hierzu wählt man gewöhnlich essigsames oder kohlensaures Bleioxyd, Chlorbaryum oder Chlorcalcium.

Auflösungen der Bleioxydsalze schlagen die Phosphorsäure unstreitig am besten nieder; es ist dann gut, die Flüssigkeit genau mit Ammoniak zu sättigen; auch wenn die Flüssigkeit, besonders wenn sie keine Säure, oder Essigsäure, enthält, selbst ein wenig durch diese sauer sein. Bei Anwendung von Auflösungen der Bleioxydsalze darf in der Flüssigkeit keine Chlorwasserstoffsäure enthalten sein. — Hat man die saure Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt, so wird zwar durch eine Auflösung von Chlorbaryum oder Chlorcalcium die Phosphorsäure gefällt, es muß dann aber die phosphorsaure Baryterde oder Kalkerde rasch filtrirt, und während des Filtrirens gegen den Zutritt der Luft geschützt werden, da sie sonst leicht durch kohlensaure Erde verunreinigt wird. Es ist schon oben angeführt, daß die phosphorsaure Baryterde in einer Flüssigkeit, die ammoniakalische Salze enthält, nicht unlöslich ist. Da die phosphorsaure Kalkerde weniger darin auflöslich zu sein scheint, bedient man sich lieber einer Auflösung von Chlorcalcium, als von Chlorbaryum, zur Fällung der Phosphor-

die von den Schwefelmetallen abfiltrirt und erwärmt sie so lange, bis jeder wasserstoff verjagt ist. Hierauf geschiedenen Schwefel ab, und fällt auf die eben beschriebene Weise.

Enthält die Auflösung, aus welcher gefällt werden soll, kohlensaures Alkali, so muß man sie am besten desauer machen, und dann längere Zeiden, lose bedeckt hinstellen, damit vollständig entweichen kann. Manlösung von essigsaurem Bleioxyd hinChlorcalcium, so muß die etwas ammoniakalisch gemacht werden. Manam besten in einem Glase, das derschlossen werden kann; hierdurchatmosphärischen Luft abgehalten undlensauren Kalkerde verhindert. Mausaure Kalkerde sich in der Flaschefiltrirt zuerst die darüber stehendebringt man die phosphorsaure K und süßt sie aus. — Man erhält phosphorsaurem und kohlensaurem

lösungen phosphorsaurer Salze bewirkt worden ist; darf daher nicht aus dem Gewichte der erhaltenen Lösung die Menge der darin befindlichen Phosphorsäure berechnet werden. Dies ist vorzüglich der Fall, wenn man durch Chlorbaryum oder Chlorcalcium phosphorsaure Baryterde oder Kalkerde aus einer ammoniak gemachten Flüssigkeit gefällt hat; der Niederschlag besteht dann aus Mischungen von neutralen und sauren Salzen in unbestimmten Verhältnissen. Es ist daher durchaus nothwendig, in den erhaltenen Niederschlägen die Menge der Phosphorsäure zu bestimmen. Dies geschieht auf dieselbe einfache Weise, die schon oben angeführt worden ist. Man glüht die Menge des erhaltenen Niederschlages; nach dem Glühen behandelt man denselben erst mit Schwefelsäure, und darauf mit Wasser, wenn nämlich der so erhaltene Niederschlag aus Phosphorsäure und Baryterde besteht. Hat man Bleioxyd oder Kalkerde zur Fällung der Phosphorsäure angewandt, nimmt man Alkohol statt des Wassers. Hierauf bestimmt man das Gewicht der erhaltenen schwefelsauren Verbindung, und berechnet aus diesem die Menge der Baryterde, des Bleioxyds oder der Kalkerde, woraus sich dann die Quantität der Phosphorsäure ergibt, die in dem erhaltenen Niederschlage mit diesen Basen verbunden war.

Die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure verlangt Auflösungen von Chlorcalcium oder Chlorbaryum, oder eines Bleioxydsalzes, wird noch unsicherer, wenn in der Verbindung zugleich noch Schwefelsäure enthalten ist. Man kann zwar die Schwefelsäure durch die Auflösung eines Baryterdesalzes leicht bestimmt und entfernt werden, hierdurch, wie schon oben bemerkt worden ist, aus der sauren Auflösung nur schwefelsaure Baryterde gefällt wird; doch läßt sich dann, aus oben angeführten Gründen, in der abfiltrirten Flüssigkeit die ganze Menge der

Phosphorsäure nicht vollständig durch Uebersättigung mit Ammoniak als phosphorsaure Baryterde niederschlagen. Die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure und Phosphorsäure zugleich gelingt höchstens nur dann, wenn die Säuren mit Metalloxyden verbunden sind, die aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle gefällt werden. In diesem Falle löst man die Verbindung in Salpetersäure auf, und fällt aus der verdünnten Auflösung die Metalloxyde durch Schwefelwasserstoffgas. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit verjagt man den freien Schwefelwasserstoff, und setzt dann eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde zu derselben. Die hierdurch gefällte schwefelsaure Baryterde wird gewogen und aus dem Gewichte derselben der Gehalt an Schwefelsäure berechnet. Die erhaltene Menge derselben kann indessen gröfser sein als die, welche in der Verbindung enthalten ist, da durch Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Salpetersäure, wenn dieselbe auch verdünnt ist, sich etwas Schwefelsäure erzeugen kann. — Die von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirte Flüssigkeit dampft man nun vorsichtig bis zur Trockniß ab, glüht den trocknen Rückstand, und bestimmt das Gewicht desselben. Hierauf bestimmt man die Menge der Baryterde im Rückstande, um den Gehalt an Phosphorsäure durch den Verlust zu finden; es wird zu dem Ende die geglühte Masse durch Schwefelsäure zersetzt, und aus dem Gewichte der gebildeten schwefelsauren Baryterde die Menge der darin befindlichen Baryterde berechnet. Mit der Hinzufügung der salpetersauren Baryterde muß man sehr vorsichtig sein; es muß nur wenig mehr davon hinzugesetzt werden als zur Fällung der Schwefelsäure nothwendig ist. Der hinzuzusetzende Ueberschufs richtet sich nach der Menge der Phosphorsäure. Hat man zu viel salpetersaure Baryterde angewandt, so wird nachher, während des Glühens bei der Zersetzung der überschüssigen salpetersauren Baryterde, aufser der phosphorsauren Baryterde, durch den

Zutritt der Luft noch kohlensaure Baryterde gebildet, wodurch ein ganz unrichtiges Resultat entsteht.

Man pflegt bei Untersuchung phosphorsaurer Verbindungen oft die Basen durch ein Uebermaafs von reiner Kaliallösung zu fällen, und sie auf diese Weise von der Phosphorsäure zu trennen. Nach dieser Methode bekommt man aber eben so wenig genaue Resultate, wie bei der Trennung der Arseniksäure von den Metalloxyden durch reines Kali (S. 312.). Es ist nur sehr selten möglich, durch einen noch so grossen Ueberschufs von Kali dem gefällten Metalloxyde alle Phosphorsäure zu entziehen. — Auch die Methode, nach welcher die Phosphorsäure vor Bestimmung der Basen durch die Auflösung eines Bleioxydsalzes gefällt wird, ist, wie sich auch schon aus dem Vorhergehenden ergibt, hier eben so wenig anwendbar, wie bei der Bestimmung der Arseniksäure (S. 315.).

Bestimmung der phosphorichten und der unterphosphorichten Säure in ihren Verbindungen. — Die Verbindungen der phosphorichten und der unterphosphorichten Säure mit Basen verwandelt man, wenn man die Menge der Säure in denselben bestimmen will, in phosphorsaure Salze, und untersucht diese dann nach den Methoden, die so eben beschrieben worden sind. Um die Verbindungen der phosphorichten oder der unterphosphorichten Säure in phosphorsaure Salze zu verwandeln, übergießt man eine abgewogene Menge der zu untersuchenden Verbindung in einer kleinen flachen Platinschale mit Salpetersäure, und dampft Alles bis zur Trockniss ab; den Rückstand glüht man dann vorsichtig. Auf diese Weise erhält man aus den neutralen phosphorichtsauren Verbindungen neutrale phosphorsaure Salze; aus den neutralen unterphosphorichtsauren Verbindungen entstehen hingegen zweifach phosphorsaure Salze.

Die quantitative Bestimmung der phosphorichten Säure würde einfacher sein, wenn man nur nöthig hätte, die Ver-

bindungen derselben in Wasser oder in Säuren lösen, und in der Auflösung allein die Menge derselben zu bestimmen brauchte. Da aber alle phosphorischen Salze Wasser enthalten, das durch gelindes Erhitzen verjagt werden kann, weil es zur Existenz derselben nothwendig ist, so findet man auf diese Weise die Menge der phosphorichten Säure und des Wassers zueinander genommen. Man muß daher eine gewogene Menge einer phosphorichtsäuren Verbindung zu einem phosphorichten Salz oxydiren; dieses wägt man dann, und bestimmt demselben die Menge der Base. Hierdurch erhält man zugleich die Menge der durch Oxydation entstandenen Phosphorsäure, woraus man leicht die Menge der phosphorichten Säure, die oxydirt worden ist, berechnen kann. Wenn man nun so die Menge der Base und der Säure in der phosphorichtsäuren Verbindung gefunden hat, giebt sich die Menge des darin befindlichen Phosphors durch den Verlust. — Die Verbindungen der phosphorichten Säure mit Alkalien sind in Wasser auflöslich, die Verbindungen derselben mit den andern Basen lösen sich nur in Säuren auf.

Die unterphosphorichtsäuren Salze sind alle in Wasser auflöslich; es können daher die Basen aus den Lösungen derselben nach den gewöhnlichen Methoden gefällt und quantitativ bestimmt werden. Ist die unterphosphorichte Säure mit Metalloxyden verbunden, so kann man diese auch durch Alkalien niederschlagen, welche sich dadurch fällen lassen. Sind Erden mit ihr verbunden, so werden auch diese durch Fällungsmittel niedergeschlagen, die oben in den Abschnitten, in welchen von ihnen gesprochen worden ist, angegeben sind. — Um in diesen Salzen die Menge der Säure und des Wassers, wovon oft die ganze Menge, oft aber nur ein Theil nothwendig zur Existenz der Verbindung erforderlich ist, bestimmen, so übergießt man eine gewogene Quantität davon mit Salpetersäure, und dampft Al-

er Trockniss ab; die trockene Masse wird dann geglüht. Hierdurch wird die unterphosphorichte Säure zu Phosphorsäure oxydirt. Man wägt nun die Verbindung, und bestimmt in ihr die Menge der Base, wodurch sich auch der Gehalt an Phosphorsäure ergibt. Aus der Menge der Phosphorsäure berechnet man dann die der unterphosphorichten Säure. Den Gehalt an Wasser findet man auf diese Weise durch den Verlust. Hierbei stößt man jedoch auf eine besondere Schwierigkeit. Die unterphosphorichtsauren Salze werden durch Behandlung mit Salpetersäure in zweifach phosphorsaure Salze verwandelt, die nach dem Glühen in Chlorwasserstoffsäure unlöslich sind, und daher sich schwer zersetzen lassen. Um sie auflöslich zu machen, behandelt man sie entweder mit Schwefelsäure auf die Weise, wie es oben angegeben ist, oder man setzt auch, vor der Behandlung mit Salpetersäure, zu den unterphosphorichtsauren Salzen eine gewöhnliche Quantität von Base hinzu.

Bestimmung der Mengen der Säuren des Phosphors, wenn einige derselben zusammen vorkommen. — Befinden sich Phosphorsäure und phosphorichte Säure, oder Phosphorsäure und unterphosphorichte Säure in einer Flüssigkeit, und sollen die Mengen derselben einzeln bestimmt werden, so kann dies auf folgende Weise sehr genau geschehen. Man gießt die Flüssigkeit zu einer Auflösung von Quecksilberchlorid, die sehr gesättigt sein muß, nach und nach in kleinen Mengen. Diese Vorsicht ist nöthig, denn gießt man mit einem Male sehr viel von der zu untersuchenden sauren Flüssigkeit in die Quecksilberchloridauflösung, oder gar umgekehrt, letztere in erstere, so kann leicht Quecksilber metallisch ausgeschieden werden, was durchaus vermieden werden muß. Es setzt sich bald Quecksilberchlorür als perlmutterglänzender Niederschlag ab, dessen Menge sich nach und nach vermehrt. Man muß nun die Flüssigkeit sehr viele Tage hindurch bei sehr gelinder Wärme digeriren,

weil die letzten Antheile des Quecksilberchlorürs erst spät und nach längerer Digestion niederfallen. Das Quecksilberchlorür sammelt man darauf auf einem gewogenen Filtrum, und trocknet es bei der mäßigsten Wärme so lange, bis es nichts mehr an Gewicht verliert; darauf bestimmt man das Gewicht desselben. Aus der Menge des erhaltenen Quecksilberchlorürs berechnet man dann die Menge der phosphorichten Säure, oder die der unterphosphorichten Säure, welche in Phosphorsäure verwandelt worden sind. — Eine andere Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit wird mit Salpetersäure und mit einer gewogenen Menge von Bleioxyd versetzt, um auf die Weise, wie es oben, S. 397., gezeigt worden ist, die Menge von Phosphorsäure zu bestimmen, die theils in der Flüssigkeit schon enthalten war, theils durch Zersetzung der Salpetersäure aus der phosphorichten oder unterphosphorichten Säure entsteht. Da man aus dem erstern Versuche weiß, wie viel Phosphorsäure aus der phosphorichten oder aus der unterphosphorichten Säure entsteht, so hat man nur nöthig, diese Menge Phosphorsäure von der ganzen erhaltenen Menge Phosphorsäure abzuziehen, um die in der Verbindung enthaltene Menge dieser Säure zu finden. — Auf diese Weise kann leicht die Säure untersucht werden, welche sich durch Zerfließen des Phosphors in feuchter Luft bildet. Es kommt nie vor, daß in einer Flüssigkeit alle drei Säuren des Phosphors zugleich enthalten sind, und ihrer Menge nach einzeln bestimmt werden sollen.

Hat man Verbindungen von phosphorsauren Salzen mit phosphorichtsauren oder mit unterphosphorichtsauren Salzen zu untersuchen, so löst man sie in Wasser, oder wenn sie darin unlöslich sind, in Chlorwasserstoffsäure auf, macht die Auflösung im ersteren Falle durch Chlorwasserstoffsäure sauer, und verfährt dann auf ähnliche Weise, wie so eben gezeigt worden ist.

XLIV. Kiesel.

Bestimmung der Kieselsäure. — Die Menge der Kieselsäure in einer alkalischen oder sauren Flüssigkeit kann man nur auf die Weise bestimmen, daß man die Auflösung ganz bis zur Trockniß abdampft; hat man eine alkalische Auflösung, so muß diese vorher durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht werden. Während des Eintrocknens fängt die Kieselsäure an, nach und nach sich gallertartig auszuscheiden. Hat man das Abdampfen der sauren Flüssigkeit bis zu einem gewissen geringeren Volumen fortgesetzt, und läßt dann dieselbe erkalten, so gerinnt sie nach dem Erkalten zu einer steifen Gallerte. Die Kieselsäure aber ist in diesem Zustande noch nicht ganz unlöslich im Wasser; erst wenn diese Gallerte bis zur völligen Trockniß abgedunstet wird, so bleibt, wenn man dann die trockene Masse mit Wasser übergießt, die Kieselsäure unaufgelöst zurück. Es wird diese abfiltrirt, ausgesüßt und in einem Platintiegel geglüht. Vor dem Glühen muß sie aber vollkommen getrocknet sein, weil sie sonst stäubt, wobei leicht etwas verloren gehen kann. Der Platintiegel wird mit der geglühten Kieselsäure gleich nach dem Glühen mit einem gut schließenden Deckel bedeckt und nach dem Erkalten gewogen. Läßt man die geglühte Kieselsäure im Tiegel ohne Deckel erkalten, so zieht sie schneller, als manche andere pulverförmige Substanzen, Feuchtigkeit an.

Die Kieselsäure bildet mit andern Oxyden Verbindungen, die theils durch stärkere Säuren sehr leicht zersetzt werden, theils aber der Einwirkung der stärksten Säuren widerstehen. Der Gang der Analyse ist bei den Verbindungen der Kieselsäure, die sich durch Säuren leicht zersetzen lassen, ein ganz anderer, als bei denen, die durch Säuren nicht angegriffen werden. Es ist im ersten Theile dieses Werkes, S. 285., ein Verzeichniß

von den in der Natur vorkommenden kieselensäurehaltigen Verbindungen gegeben worden, welche sich durch Säuren zersetzen lassen, und welche nicht dadurch zersetzt werden können.

Trennung und Bestimmung der Kieselensäure in Verbindungen, die durch Säuren zersetzt werden können. — Die Analyse der kiesel-sauren Verbindungen, die durch Säuren zersetzt werden, ist um Vieles einfacher, als die der andern. Man wählt zur Zersetzung dieser Verbindungen gewöhnlich eine etwas concentrirte Chlorwasserstoffsäure; nur in einigen Fällen nimmt man dazu Salpetersäure, oder auch wohl Schwefelsäure. Obgleich die meisten Verbindungen der Kiesel-säure sich durch Schwefelsäure zersetzen lassen, wenn sie mit dieser im fein zertheilten Zustande digerirt werden, so bedient man sich derselben doch nur selten hierzu, weil die Anwendung der Schwefelsäure viele andere Nachtheile verursacht, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Die zu untersuchende kiesel-saure Verbindung wird ohne Zusatz von Wasser, fein zerrieben, und, damit ein Theil davon genau gewogen werden kann, in einem tarirten Platintiegel höchst gelinde, am besten in der Röhre eines geheizten Stubenofens, erwärmt. Man muß sich hierbei besonders hüten, eine Hitze anzuwenden, die den Kochpunkt des Wassers übersteigt, da viele dieser Verbindungen Wasser oder andere flüchtige Bestandtheile enthalten, die dann zum Theil würden verflüchtigt werden. Auch lassen sich die meisten dieser Verbindungen, wenn die flüchtigen Bestandtheile aus ihnen durch starkes Erhitzen und Glühen verjagt worden sind, durch Säuren nicht mehr zersetzen.

Die abgewogene Menge der gepulverten Verbindung schüttet man in ein Becherglas, das mit einer Glasplatte gut bedeckt wird, und übergießt sie darauf mit Chlorwasserstoffsäure. Das Glas muß von einer solchen Be-

schaffenheit sein, daß es der Einwirkung der Säuren gut widersteht. Die verschiedenen Verbindungen der Kieselsäure werden verschieden zersetzt. Bei manchen geschieht die Zersetzung fast augenblicklich; die Kieselsäure scheidet sich als Gallerte aus, und absorbiert, wenn keine große Menge von Chlorwasserstoffsäure angewandt worden ist, alle Säure, wodurch eine aufgequollene, gallertartige Masse entsteht. Andere Verbindungen werden zwar auch im fein gepulverten Zustande leicht durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, doch scheidet sich bei der Zersetzung die Kieselsäure als zartes, flockiges Pulver ab und bildet keine Gallerte. Noch andere Verbindungen der Kieselsäure lassen sich durch Chlorwasserstoffsäure nur schwer zersetzen, und müssen im sehr fein zertheilten Zustande damit lange warm digerirt werden, ehe die Zersetzung erfolgt.

Die zersetzte gallertartige Verbindung behandelt man mit Wasser; es scheidet sich dann die Kieselsäure als leichte Flocken ab. Bevor man sie abfiltrirt, muß man untersuchen, ob auch die Verbindung vollständig durch die Säure zersetzt worden ist. Dies geschieht bei allen durch Säure zersetzten Verbindungen der Kieselsäure auf eine einfache Weise: Man reibt mit einem Glasstabe gegen den Boden und gegen die Wände des Gefäßes; hört man dabei ein ähnliches Gekreisch, wie entsteht, wenn feiner Sand zwischen Glas gerieben wird, so ist die Verbindung noch nicht vollständig zersetzt, denn das Gekreisch rührt von unzersetztem Pulver her. Auch wird man in diesem Falle finden, daß unter der flockigen Kieselsäure ein schwereres Pulver liegt. Man muß dann die Flüssigkeit mit der darin suspendirten Kieselsäure ablassen, und das unzersetzte Pulver mit einer neuen Quantität Chlorwasserstoffsäure behandeln. Bei Verbindungen, die leicht durch Säuren zersetzt werden, kann indessen in den meisten Fällen dieses unzersetzte Pulver von fremdlichen Stoffen herrühren, die in der zu untersuchenden

Verbindung eingesprengt waren und sich nicht durch Säuren zersetzen lassen. In diesem Falle schlämmt man wiederholt durch Wasser die leichtere Kieselsäure ab, so daß das unzersetzte Pulver im Gefäße zurückbleibt. Die Operation geschieht sehr leicht und erfordert nicht viel Uebung. Den fremdartigen Stoff trocknet man darauf in Gefäße, und bestimmt das Gewicht desselben, welches man von dem der zur Untersuchung angewandten Verbindung abzieht.

Die Kieselsäure wird filtrirt und darauf ausgetrocknet. Das Wasser läuft dabei nur langsam durch's Filtrum, doch braucht dafür das Auswaschen nicht lange fortgesetzt zu werden, weil die Kieselsäure in diesen Fällen sich leicht aussüßsen läßt. Es ist nothwendig, so daß, wenn man die zersetzte gallertartige Verbindung mit nicht wenig Wasser übergossen und Alles gut umgerührt hat, man die Kieselsäure sich vollständig längere Zeit, am besten während 12 Stunden, absetzen lasse. Die ganz geklärte Flüssigkeit läuft weit besser durch's Filtrum, als die noch etwas trübe. Nach dem Auswaschen wird das Pulver gut getrocknet und in einem tarirten Platintiegel geglättet. Gleich nach dem Glühen wird der Tiegel mit einem Deckel gut verschlossen und mit der Kieselsäure gewogen. Auf diese Weise erhält man indessen nicht die ganze Menge Kieselsäure, die in der untersuchten Verbindung enthalten war; eine sehr kleine Menge derselben, die aber gewöhnlich ein Procent nicht übersteigt, ist noch in der sauren Flüssigkeit aufgelöst geblieben und wird mit den übrigen Substanzen, die noch darin enthalten sind, gefällt.

Man pflegt auch nach der Zersetzung durch Chlorsäure das Ganze bis zur Trockniß abzudampfen, und die überschüssige Säure zu verjagen, damit bei der Behandlung mit Wasser die ganze Menge der Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Diese Methode ist indessen

sen in den meisten Fällen nicht zweckmäfsig. Es bleibt wohl dann eine gröfsere Menge Kieselsäure zurück, doch wird ein sehr geringer Theil derselben noch aufgelöst, besonders, da eine solche eingetrocknete Masse in den meisten Fällen nicht sogleich mit Wasser, sondern, wie es weiter unten wird angeführt werden, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt werden mufs. Da also nicht die ganze Menge der Kieselsäure ungelöst zurückbleibt, und kleinere Mengen beim Verfolg der Analyse doch abgetrennt werden müssen, so ist in diesem Falle die Operation des Eintrocknens unnöthig, und mufs, abgesehen davon, dafs sie beschwerlich ist, vorzüglich deshalb vermieden werden, weil dadurch leicht ein Verlust verursacht werden kann. Durch das Eintrocknen der sauren Flüssigkeit können ferner manche flüchtige Bestandtheile ganz verjagt werden. Es haben viele Chemiker bei Analysen dieser Verbindungen die Gegenwart von Stoffen ganz übersehen, die während des Eintrocknens verflüchtigt wurden. Man darf deshalb auch nicht einmal die durch Chlorwasserstoffsäure leicht zersetzbaren Verbindungen warm, sondern nur kalt digeriren, und die warme Digestion nur bei den Substanzen anwenden, die sich schwerer zersetzen lassen.

Da die meisten Oxyde, die mit Kieselsäure verbunden vorkommen, in Chlorwasserstoffsäure leicht auflöslich sind, so befinden sie sich in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit. Enthält die Verbindung Bleioxyd oder Silberoxyd, so mufs sie durch Salpetersäure, und nicht durch Chlorwasserstoffsäure aufgeschlossen werden, denn sonst würde ein grofser Theil des Chlorbleies und alles Chlorsilber bei der Kieselsäure ungelöst zurückbleiben. Die Verbindungen, die bei der Zersetzung mit Säuren eine Gallerte bilden, enthalten indessen nie diese beiden Oxyde; sie finden sich nur häufig in künstlich bereiteten Verbindungen, wie z. B. in manchen Glasuren,

... lassen sich diese im sehr fein gepulverten Zustand durch warme Digestion mit Salpetersäure vollkommen zerlegen.

Aus der sauren Flüssigkeit, die von der Kieselsäure abfiltrirt worden ist, scheidet man nun die übrigen Substanzen nach Methoden, die im Vorhergehenden umständlich angegeben worden sind. Der gewöhnlichste Gang bei den Analysen von solchen Verbindungen der Kieselsäure, die in der Natur vorkommen, ist folgender: Wenn die Kieselsäure abgeschieden worden ist, neutralisirt man die saure Flüssigkeit mit Ammoniak, und setzt etwas davon im Ueberschusse hinzu. Hierdurch werden Thonerde und Eisenoxyd vollständig niedergeschlagen; auch kleine Mengen von Talkerde und Manganoxydul werden dadurch gefällt. Diese Substanzen trennt man auf die Weise voneinander, wie es oben, S. 72., angegeben worden ist. Aus der von diesem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit wird durch oxalsaures Ammoniak die Talkerde gefällt, und wenn weder Talkerde noch Manganoxydul vorhanden sind, die Quantität eines feuerbeständigen Alkali's dadurch bestimmt, daß man die von der oxalsauren Talkerde abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs abdampft und die trockene Masse längere Zeit bis nahe zum Glühen erhitzt; es verflüchtigt sich dann das Chlorwasserstoff-Ammoniak und das oxalsaure Ammoniak, während das feuerbeständige Alkali als Chlormetall zurückbleibt. Befindet sich neben dem Alkali zugleich Talkerde, so muß die Bestimmung beider auf die Weise geschehen, wie es S. 38. umständlich angegeben worden ist. Wenn indessen kein Alkali zugegen ist, so kann, nach Abscheidung der Talkerde, die Talkerde durch Behandlung mit kohlensaurem Kali bestimmt werden, oder besser, man dampft, wenn man nur Chlorwasserstoffsäure zur Zerlegung angewandt hat, Alles bis zur Trocknifs ab, und erhält die Talkerde durch wiederholtes Glühen unter Anwendung von kohlensaurem Ammoniak (S. 41.).

Hierbei ist nun noch zu erinnern, daß die meisten im Gange dieser Analyse ausgeschiedenen Stoffe sehr kleine Mengen von Kieselsäure enthalten, die bei genauen Untersuchungen bestimmt werden müssen. Zu dem Ende werden die geglühten und gewogenen Stoffe einzeln in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, wobei dann die kleine Menge von Kieselsäure unaufgelöst zurückbleibt. Diese rührt man von der Auflösung ab und süßt sie aus; dann glüht man sie, und bestimmt das Gewicht derselben, welches man zu dem der Kieselsäure hinzurechnet, die am Anfange der Analyse erhalten worden ist. Auf diese Weise bekommt man noch bei der Auflösung von 2 bis 3 Substanzen kleine Mengen von Kieselsäure, die zusammen indessen, wie es oben schon angeführt worden ist, kaum ein Procent von der angewandten Menge der Verbindung betragen. Bei nicht sehr genauen Analysen läßt man diese ganz zu übersehen. Am meisten Kieselsäure erhält man bei der Wiederauflösung der Talkerde, wenn diese durch kohlensaures Kali gefällt worden ist. Sie rührt indessen wohl immer in diesem Falle von einem Kieselsäuregehalte im kohlensauren Kali her. Wenn man dieses Alkali nicht angewandt, so hinterläßt bei der Wiederauflösung die Talkerde entweder sehr wenig oder gar keine Kieselsäure. Bei der Wiederauflösung der Thonerde und des Eisenoxyds erhält man weit weniger Kieselsäure, und die erhaltene kohlensaure Kalkerde löst sich immer ohne Rückstand von Kieselsäure auf.

Trennung und Bestimmung der Kieselsäure Verbindungen, die durch Säuren nicht zersetzt werden können. Zersetzung dieser Verbindungen vermitteltst kohlensauren Alkali's. Die Analyse der kieselsauren Verbindungen, die sich durch Säuren nicht zersetzen lassen, ist schwieriger. Einige wenige von ihnen, wie Granat, Idocras und Epidot, können, nach v. Kobell, nachdem sie bei einem starken Feuer geschmolzen worden sind, im nachher gepul-

verten Zustande durch Chlorwasserstoffsäure vollkommen zersetzt werden, und bilden dann eine Gallerte. Die meisten derselben indessen zersetzen sich erst, wenn sie im fein gepulverten Zustande mit kohlensaurem Kali zusammengeschmolzen werden; es verbindet sich dann die Kieselsäure mit dem Kali zu kieselsaurem Kali, und die Basen, welche mit der Kieselsäure verbunden waren, werden abgeschieden. Die mit kohlensaurem Kali geschmolzene Masse läßt sich dann durch Behandlung mit Säure vollständig zersetzen.

Bei dieser Analyse sind indessen viele Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten; besonders hat man darauf zu sehen, daß die kieselsaure Verbindung aufs feinst gepulvert ist, wenn man sie mit kohlensaurem Kali zusammenmilzt, denn sonst wird sie in manchen Fällen nicht vollständig zersetzt. Um nun die zu untersuchende Substanz recht fein zu pulvern, zerklopft man sie zuerst in grobe Körner; dies kann in einem Stahlmörser geschehen, doch kann man eben so gut die Substanz in Papier wickeln und auf einem harten Stein oder einer eisernen Platte mit einem Hammer zerschlagen, wodurch ein Stahlmörser ganz entbehrlich wird. Das gröbliche Pulver wird darauf in einem Mörser von Achat, oder besser auf einer Achatplatte mit Wasser gerieben. Wenn man glaubt, daß ein großer Theil davon hinlänglich fein gepulvert ist, gießt man Alles in ein Becherglas, und setzt noch mehr Wasser hinzu; dann rührt man das Ganze mit einem Glasstabe um und läßt es einige Augenblicke stehen, damit sich das grobe Pulver absetzen kann. Das feinere Pulver bleibt noch im Wasser suspendirt, und wird mit diesem in ein anderes Glas gegossen. Das grobe Pulver zerreibt man dann wieder im Mörser, und wiederholt die so eben beschriebene Operation. Das Wasser suspendirte Pulver läßt man vollständig sich absetzen; wenn dies geschehen ist, gießt man das Wasser davon ab und trocknet das Pulver. In dem abgege-

in opalisirenden Wasser schwimmt nur wenig der gewerthen Verbindung; will man dies erhalten, so muß die Flüssigkeit verdampft werden, da es durch Filtration davon getrennt werden kann.

In den meisten Fällen, wenn es nicht nöthig ist, die untersuchende Verbindung auf's feinste gepulvert anzuwenden, braucht man sie nur in einem Achatmörser mit Wasser zu reiben, und darauf mit einer größeren Menge Wasser in dem Mörser zu übergießen; nach dem Rühren saugt man dann das Wasser mit dem darin befindlichen Pulver in eine, an beiden Seiten offene Röhre auf, und bringt es in ein Glas. Das gröbste Pulver bleibt dann auf dem Boden des Mörsers und wird abgerieben.

Wenn die geriebene Substanz nicht so hart wie Achat ist, kann man wohl annehmen, daß sich vom Mörser nichts abgerieben hat; ist sie indessen härter, was jedoch nur selten stattfindet, so muß dies der Fall gewesen sein. Ist dann ein sehr unangenehmer Umstand, da die Menge des abgeriebenen Achat sich schwer bestimmen läßt.

Man hat vorgeschlagen, das grobe Pulver, das immer zerrieben werden soll, genau zu wägen, und nach der Gewichts Zunahme des feinen Pulvers die Menge der abgeriebenen Achatmasse zu bestimmen. Da dieses sehr schwer ist, und nur selten mit Genauigkeit gehen kann, so ist es fast besser, das grobe Pulver in einem kleinen Mörser zu reiben, den man auf einer Wage, auf große Quantitäten mit Genauigkeit abgewogen werden kann, tarirt hat. Wiegt nun der Mörser nachher weniger, so rührt dies von abgeriebener Achatmasse her.

Da Achat fast nur aus reiner Kieselsäure besteht, wird das Gewicht der abgeriebenen Achatmasse nach Abzug des Gewichts der erhaltenen Kieselsäure und von dem zur Untersuchung angewandten kiesel-sauren Verbin-dung abgezogen. Aber auch diese Methode ist schwierig auszuführen. Man kann indessen die wenigen kiesel-

des Mengens mit dem Steinpulver nicht man kann sicher sein, daß durch dasselbe, von Kieselsäure ist, die Menge derselbirt wird; eine Sicherheit, welche man les kohlsauren Kali's nicht haben kann. davon einer geringeren Menge, als vom li.

Mengung geschehen ist, wird der Tiegel verschlossen und in einen Windofen gestellt. Anfangs giebt man ein schwaches man bald verstärkt, so daß der Tieger halben oder einer ganzen Stunde deretzt wird. Da ein Platintiegel beim Glühen oft dadurch beschädigt wird, daß an Stellen, besonders am Deckel, mit einer Masse bedeckt, die aus der Kieselsäure aus der Asche der Kohlen entsteht, so stellt man ihn in einen Hesse aber nicht die gewöhnliche conische, sondern indrische Form haben muß, und setzt den Deckel darauf. Hierdurch bewirkt man, daß der Platintiegel nicht umfallen kann, wenn er erbraunt sind.

Die zu untersuchende Substanz mehr Kieselsäure enthält, ist bei ungefähr gleichem hinzugesetztem kohlsauren Alkali die Masse vollständig geschmolzen, oder nur zu einem Theile. Enthält die Verbindung Mangan, so ist die Masse entweder bläulichgrün oder grün geworden. Weniger oder mehr Mangan zugegen, nun den Tiegel über einem Becherglase durch leichtes Drücken und Biegen die Verkrustung brechen und in das Glas zu schütten. Es ist gut, wenn die Masse bloß zusammengeballt kann dann gewöhnlich in einem Stücke

vom Tiegel losgemacht werden. Weniger gut gelingt, wenn die Masse geschmolzen ist; dann bleibt, ungetet des Biegens, eine große Menge der Masse im Tiegel zurück. Diese weicht man durch Wasser auf, und so viel wie möglich davon in das Becherglas. Die letzten Antheile der geglühten Masse, die nun noch im Tiegel zurückgeblieben sind, übergießt man mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure; sie lösen sich dann leicht vom Tiegel ab. Auch größere Theile der Masse können leicht durch Chlorwasserstoffsäure, als durch bloßes Aufweichen mit Wasser aus dem Tiegel gebracht werden, doch muß man hierbei vorsichtig sein; denn wenn eine große Menge Säure plötzlich hinzugesetzt wird, so entsteht ein starkes Brausen von entweichender Kohlensäure, wodurch leicht ein Verlust verursacht werden kann.

Enthält die geglühte Masse Mangan, Cerium oder Chrom, so darf man sie im Platintiegel nur mit Wasser aufweichen, weil die höheren Oxydationsgrade dieser Metalle aus der Chlorwasserstoffsäure Chlor entwickeln, wodurch der Platintiegel angegriffen wird. Es ist dies der Fall, wenn in der Verbindung nur ein bis zwei Procent Manganoxydul enthalten sind.

Wenn nun die geglühte Masse in ein Becherglas gespült ist, macht man die über derselben stehende Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure sauer. Hierbei muß man vorsichtig sein, und die Säure nur in kleinen Portionen hinzusetzen, um ein zu starkes Brausen zu vermeiden. Man bedeckt daher das Becherglas mit einer concaven Glasplatte. Wenn das starke Brausen aufgehört hat, setzt man das Glas an einen warmen Ort; nach gehöriger Digestion ist dann Alles zersetzt. Ein großer Theil der Kieselsäure bleibt als zarte Flocken ungelöst; ein anderer Theil derselben löst sich in der Flüssigkeit auf. Oft auch wird alle Kieselsäure bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure aufgelöst; dies ist vorzu-

Im Fall, wenn man eine große Menge kohlen-
saures Alkali angewandt, und zum Ausspülen sehr viel
Wasser gebraucht hat, besonders auch, wenn die Sub-
stanz nur wenig Kieselsäure enthält.

Jetzt erst kann man sehen, ob die zu untersuchende
Substanz vollständig durch Glühen mit kohlen-
saurem Kali ersetzt worden ist. Man reibt zu dem Ende mit einem
Glasstabe an den Wänden und am Boden des Gefäßes;
das ersetzte Pulver giebt sich dann durch den entstehen-
den kreischenden Ton zu erkennen.

Die saure Flüssigkeit mit der ausgeschiedenen Kie-
selsäure wird bis zur Trocknis abgedampft; es kann dies
in einer Platinschale, oder, in Ermangelung derselben, in
einer Porcellanschale geschehen. Wenn Mangan, Cerium
oder Chrom vorhanden sind, muß man die Flüssigkeit
aber in einer Porcellanschale abdampfen. Das Abdamp-
fen geschieht auf einer Sandkapelle bei gelinder Hitze,
besonders gegen das Ende nicht zu stark sein darf.
Löschpapier, womit die Schale bedeckt wird, um die
Flüssigkeit vor Staub zu bewahren, muß oft erneuert
werden, weil es sehr bald von der entweichenden Chlor-
wasserstoffsäure zerfressen wird. Wenn die Flüssigkeit
weit abgedampft ist, daß sie anfängt dickflüssig zu
werden, so muß man nur eine äußerst gelinde Hitze an-
wenden, denn die gallertartig ausgeschiedene Kieselsäure
kann bei stärkerem Erwärmen leicht ein Sprützen verur-
sachen, wodurch die Analyse ungenau wird. Will man
gegen das Abdampfen durch eine stärkere Hitze be-
wahren, so muß man während des Abdampfens die
dicke Masse mit einem Glasstabe beständig umrühren.
Das Abdampfen wird mit dem Erwärmen nicht eher aufgehört, als bis
die Abdampfte vollkommen trocken geworden ist. —
Man thut das Abdampfen in einem Wasserbade, so hat
man kein Sprützen der Masse zu befürchten, selbst wenn
sie auch gallertartig ist. Ganz zuletzt muß man indessen

zum völligen Eintrocknen der Masse eine Hitze anzuwenden, welche stärker sein muß, als ein Wasserbad sie geben kann.

Nach dem Erkalten wird die trockene Masse mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gleichmäßig befeuchtet und in der Kälte eine halbe Stunde damit in Berührung gelassen. Hierauf übergießt man die befeuchtete Masse mit Wasser; es werden nun alle Bestandtheile der Substanz, mit Chlorwasserstoffsäure verbunden, aufgelöst, während die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Die Flüssigkeit wird nun abfiltrirt und gehörig ausgesüßt; hierauf läßt man sie vollkommen trocknen, glüht sie dann und bestimmt das Gewicht derselben.

Die von der Kieselsäure abfiltrirte chlorwasserstoffsäure Flüssigkeit wird eben so behandelt, wie es S. 42 bei dem Gange der Untersuchung solcher kieselsäurehaltiger Substanzen, die sich durch Säuren zersetzen lassen, gezeigt worden ist. — Die einzeln abgeschiedenen Stoffe enthalten bei diesen Analysen ebenfalls sehr kleine Mengen von Kieselsäure, welche davon getrennt, und bei genaueren Analysen stets ihrem Gewichte nach bestimmt werden müssen. — War in der Substanz Eisenoxydul, hat sich dies durch das Eintrocknen der chlorwasserstoffsäuren Auflösung vollständig in Eisenoxyd verwandelt, weshalb ein Zusatz von Salpetersäure ganz überflüssig ist, und aus anderen Rücksichten ganz vermieden werden muß.

Das Befeuchten der eingetrockneten Masse durch Chlorwasserstoffsäure geschieht deshalb, weil mehrere Substanzen während des Eintrocknens, vorzüglich zuletzt, wenn die Masse anfängt trocken zu werden und die Hitze verstärkt wird, einen Theil ihrer Säure verlieren, und dadurch in Wasser zum Theil unlöslich werden. Die Thonerde, die Thonerde und das Eisenoxyd werden vorzüglich durch starkes Eintrocknen größtentheils in Wasser unauflöslich. Nur wenn man sie im trocknen Zustan-

it Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, lösen sie sich nachher in hinzugesetztem Wasser auf; dies geschieht aber nicht vollständig, wenn man gleich zu der trocknen Masse Wasser hinzusetzt, das durch Chlorwasserstoffsäure etwas sauer gemacht worden ist. Man wird in diesem Falle, wenn viel Eisenoxyd zugegen ist, immer eine röthlich gefärbte Kieselsäure erhalten, die durch dieses Oxyd verunreinigt ist. Es findet dies nie statt, wenn vor dem Hinzusetzen des Wassers die trockene Masse erst mit Chlorwasserstoffsäure behandelt worden ist.

Bestimmung der feuerbeständigen Alkalien in kieselsäurehaltigen Verbindungen. — Wenn eine kieselsäurehaltige Substanz durch Schmelzen mit kohlen-saurem Alkali zersetzt wird, so kann man nachher fast alle Bestandtheile derselben auf die gewöhnliche Weise quantitativ bestimmen. Die feuerbeständigen Alkalien aber erfordern zu ihrer quantitativen Bestimmung, wenn sie in kieselsäurehaltigen Substanzen zugegen sind, ein anderes Verfahren. Man zersetzt gewöhnlich in diesem Falle, wenn man eine hinreichende Menge von der Substanz hat, einen Theil derselben durch kohlen-saures Alkali, um die Menge der Kieselsäure und die der meisten andern Bestandtheile zu bestimmen; einen andern Theil verwendet man dann noch zur Bestimmung der feuerbeständigen Alkalien. Hierbei treten indessen manche Schwierigkeiten auf, die besonders Ursache sind, dafs man nach den meisten Methoden, welche in Vorschlag gebracht worden sind, nie mit der grössten Genauigkeit die richtige Menge der Alkalien erhalten kann, sondern fast immer etwas weniger bekommt, als in der Substanz wirklich enthalten ist.

Man hat mehrere Methoden, um die Alkalien in solchen kieselsäurehaltigen Substanzen, die sich durch Säuren nicht zersetzen lassen, quantitativ zu bestimmen. Es sollen nur diejenigen angeführt werden, welche wirklich, mit gehöriger Vorsicht, genaue Resultate geben können.

Man kann zu diesem Zwecke die Substanz entweder durch kohlensaure Baryterde, oder durch Flussspath, oder durch Fluorwasserstoffsäure zersetzen.

Zersetzung der kieselsäurehaltigen Verbindungen mittelst kohlensaurer Baryterde. Will man die kieselsäurehaltige Substanz durch kohlensaure Baryterde zersetzen, so muß man sie vorher außerordentlich fein pulvern, weit feiner noch, als wenn sie durch kohlensaures Alkali zersetzt werden soll. Man wägt dann eine gehörige Menge davon ab, und bringt sie aufs innigste in einem Platintiegel mit dem Fünftel Sechsfachen ihres Gewichts an sehr reiner kohlensaurer Baryterde zusammen. Es darf diese nicht aus der Lösung eines Baryterdesalzes durch ein feuerbeständiges kohlensaures Alkali gefällt worden sein, weil sie noch etwas von demselben enthalten könnte. Um sich zu diesem Zwecke zu bereiten, darf man zur Lösung derselben nur kohlensaures Ammoniak anwenden.

Das Mengen des Pulvers mit der kohlensauren Baryterde muß außerordentlich genau geschehen, weil von vorzüglich die vollständige Zersetzung abhängt. Wird die Verbindung weit schwerer durch kohlensaure Baryterde, als durch kohlensaures Kali zersetzt, aus dem Grunde, weil das kohlensaure Kali schmilzt, und dadurch, auch bei einer unvollkommeneren Mischung mit allen Theilen des Pulvers in Berührung kommt; so Schmelzen mit kohlensaurem Kali wird daher die Verbindung fast immer vollkommen zersetzt. Die kohlensaure Baryterde schmilzt nicht, wenn man nicht die Hitze bis zum Weißglühen verstärkt, sondern sintert nur die kieselsäurehaltigen Substanzen zusammen; dies geschieht auch nur dann, wenn jedes feinste Theilchen der Verbindung mit einer Hülle von kohlensaurer Baryterde umgeben ist. Man muß daher beim Mengen mit der Baryterde Vorsicht zu Werke gehen, und darauf wenigstens eine halbe Stunde Zeit verwenden.

Der Platintiegel wird, nach der Mengung, einer sehr starken Hitze ausgesetzt, die weit stärker sein muß, als wenn zur Zersetzung kohlen-saures Alkali würde angewandt worden sein. Je stärker die Hitze hierbei ist, desto vollkommener erfolgt die Zersetzung. Nach vollständigem Erkalten behandelt man die gegläute Masse so, als wenn sie mit kohlen-saurem Alkali wäre geschmolzen worden. Es wird die zusammengesinterte Masse in ein Reiberglas geschüttet und mit Chlorwasserstoffsäure digerirt. Die Säure muß indessen mit Wasser ziemlich verdünnt sein, und darf nicht in zu großem Ueberschuß angewandt werden, weil das entstehende Chlorbaryum in Chlorwasserstoffsäure, besonders, wenn diese nicht mit vielem Wasser verdünnt worden ist, sich schwer auflöst.

Nachdem die Zersetzung der gegläuten Masse durch die Säure erfolgt ist, muß man sorgfältig zusehen, ob noch unzersetztes Pulver vorhanden; es pflegt dies sehr selten der Fall zu sein, wenn die Mengung der Substanz mit der kohlen-sauren Baryterde nicht sehr innig geschehen ist. Es ist dann oft beinahe besser, wenn die Menge des unzersetzten Pulvers sehr bedeutend ist und man eine reichliche Quantität von der zu untersuchenden Substanz hat, eine neue Analyse anzufangen. Will man dies nicht, so muß man durch Schlämmen die leichte, flockig ausgeschiedene Kieselsäure von dem schweren, unzersetzten Pulver zu trennen suchen; die unzersetzte Masse wird dann dem Gewichte nach bestimmt und von der angewandten Menge der Substanz abgezogen.

Die Menge der ausgeschiedenen Kieselsäure ist, wenn die Zerlegung durch kohlen-saure Baryterde bewirkt worden, größer, als wenn kohlen-saures Kali zur Zersetzung genommen wird; es hat sich jedoch immer noch eine beträchtliche Menge derselben in der sauren Flüssigkeit aufgelöst. Um diese auszuschcheiden, verfährt man auf dieselbe Weise, wie es oben, S. 437., beschrieben worden ist. Man dampft die Flüssigkeit bis zur vollkommenen

Trocknifs ab. Die trockene Masse wird mit Chlorwasserstoffsäure, welche frei von jeder Spur von Schwefelsäure sein muß, benetzt und eine halbe Stunde stehen gelassen, damit die Säure ordentlich einwirkt. Hieran setzt man Wasser hinzu; es bleibt dann die Kieselsäure ungelöst zurück. Man muß nie versäumen, das Gewicht derselben zu bestimmen, wenn man auch aus einer andern Analyse durch Zersetzung mit kohlensaurem Alkali die Menge der Kieselsäure in der zu untersuchenden Substanz schon erfahren hat. Stimmen die Gewichte beider erhaltenen Mengen von Kieselsäure mit einander überein, so kann man vollkommen überzeugt sein, daß die Substanz durch kohlensaure Baryterde eben so gut aufgeschlossen sei, wie durch kohlensaures Alkali.

Aus der von der Kieselsäure abfiltrirten chlorwasserstoffsäuren Flüssigkeit wird durch Schwefelsäure die Baryterde als schwefelsaure Baryterde gefällt. Man muß sich hüten, einen großen Ueberschuß von Schwefelsäure hinzuzusetzen, denn je weniger überschüssige Schwefelsäure vorhanden ist, um so besser kann nachher die Menge des Alkali's bestimmt werden. Die große Masse der erhaltenen schwefelsauren Baryterde wird ausgesüßt; es muß das Aussüßen lange fortgesetzt werden, wenn die zu untersuchende Verbindung eine bedeutende Menge von Kalkerde enthält. Ist die Quantität derselben sehr groß, so pflegt man die schwefelsaure Baryterde nicht so lange auszusüßen, bis sie keine schwefelsaure Kalkerde mehr enthält, sondern süßt sie nur so lange aus, bis man glaubt, daß alles schwefelsaure Alkali ausgesüßt sei.

Die abfiltrirte Flüssigkeit wird dann gewöhnlich mit Ammoniak versetzt, wodurch Eisenoxyd und Thonerde ausgeschieden werden. Es ist gut, die Quantitäten derselben einzeln zu bestimmen, und mit denen zu vergleichen, die bei der andern Analyse, wo man die Substanz durch kohlensaures Alkali zerlegte, erhalten wurden. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird durch oxalsaures Ammonium

niak die aufgelöste schwefelsaure Kalkerde, wenn diese vorhanden ist, gefällt. Wenn nun weder Talkerde, noch Manganoxydul, noch überhaupt, außer Alkali, andere Bestandtheile, die durch Ammoniak entweder gar nicht, oder nur unvollständig gefällt werden, vorhanden sind, so befinden sich in der Flüssigkeit, die von dem durch oxalsaures Ammoniak entstandenen Niederschlag abfiltrirt worden ist, als feuerbeständige Bestandtheile nur Alkalien, und zwar im schwefelsauren Zustande. Man dampft die Flüssigkeit bis zur Trockniß ab, und glüht die trockene Masse, wodurch die ammoniakalischen Salze verflüchtigt werden und saures schwefelsaures Alkali zurückbleibt.

Bei dem Glühen der trockenen Masse muß man die größte Vorsicht anwenden, weil gerade hierbei der größte Verlust an Alkali verursacht werden kann. Die trockene Masse enthält nämlich, außer dem schwefelsauren feuerbeständigen Alkali, schwefelsaures Ammoniak, Chlorwasserstoff-Ammoniak, und auch noch oxalsaures Ammoniak, wenn man die Kalkerde hierdurch gefällt hat. Von diesen Substanzen verfliegt beim Glühen das Chlorwasserstoff-Ammoniak leicht ohne zu schmelzen; auch die kleine Menge des oxalsauren Ammoniaks wird in kohlsaures Ammoniak verwandelt und verjagt, ohne daß dadurch ein Verlust entstehen kann. Das schwefelsaure Ammoniak aber schmilzt beim Erhitzen, und geräth dann in's Kochen; hierbei spritzt es ziemlich stark und kann leicht einen Verlust des feuerbeständigen schwefelsauren Alkalis bewirken. Je kleiner der Ueberschuß an Schwefelsäure ist, den man angewandt hat, um die Baryterde zu fällen, desto leichter geschieht das Verjagen der ammoniakalischen Salze, weil dann die Menge des schwefelsauren Ammoniaks nur gering ist. Um die trockene Masse zu glühen, wendet man am besten eine geräumige Platinschale an, in welcher die Flüssigkeit auch vorher abgedampft worden ist; in dieser kann am wenigsten durch Spritzen verloren gehen. Wenn dann fast alle flüchtige

Salze verjagt sind, spült man den Rückstand mit Wasser in eine kleine tarirte Platinschale oder einen Platintiegel, dampft ihn bis zur Trockniß ab, und glüht ihn. Da der Rückstand nun aus saurem schwefelsauren Alkali besteht, so muß man während des Glühens fest kohlensaures Ammoniak zu demselben hinzusetzen (S. 38), man erhält dadurch neutrales schwefelsaures Alkali, dessen Gewicht man bestimmt, und daraus die Menge des Alkali's berechnet.

Wenn Talkerde zugleich mit einem Alkali in der untersuchenden Substanz enthalten ist, so ist die Bestimmung des Alkali's noch schwieriger und mit noch mehr Verlust verbunden. In diesem Falle setzt man zu der Flüssigkeit, welche von der oxalsauren Talkerde abfiltrirt worden ist, und dann an feuerbeständigen Bestandtheilen nur Alkali und Talkerde enthält, die Auflösung der sehr kleinen Menge von Talkerde hinzu, die vorher durch Ammoniak gefällt worden ist. Hierauf dampft man sie bis zur Trockniß ab, bestimmt das gemeinschaftliche Gewicht des schwefelsauren Alkali's und der schwefelsauren Talkerde, und trennt beide durch eine Auflösung von essigsaurer Baryterde auf die Weise von einander wie es oben, S. 38., angegeben worden ist.

Da es so schwierig ist, die Menge des schwefelsauren feuerbeständigen Alkali's richtig zu bestimmen, wenn schwefelsaures Ammoniak vorhanden ist, so wählt man bei diesen Analysen oft einen andern Gang. Die chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit, die von der Kieselsäure abfiltrirt worden ist, wird mit kohlensaurem Ammoniak versetzt; hierdurch werden kohlensaure Baryterde, so wie Thonerde, Eisenoxyd u. s. w. gefällt. Man erhält dadurch, nach dem Abdampfen der abfiltrirten Auflösung und nach dem Glühen der trockenen Masse, das Alkali als Chlorometall. Diese Methode giebt indessen kein sehr genaues Resultat. Da die kohlensaure Baryterde nicht ganz unauflöslich in Wasser, und die Menge derselben

niak die aufgelöste schwefelsaure Kalkerde, wenn diese vorhanden ist, gefällt. Wenn nun weder Talkerde, noch Manganoxydul, noch überhaupt, aufser Alkali, andere Bestandtheile, die durch Ammoniak entweder gar nicht, oder nur unvollständig gefällt werden, vorhanden sind, so befinden sich in der Flüssigkeit, die von dem durch oxalsaures Ammoniak entstandenen Niederschlag abfiltrirt worden ist, als feuerbeständige Bestandtheile nur Alkalien, und zwar im schwefelsauren Zustande. Man dampft die Flüssigkeit bis zur Trocknifs ab, und glüht die trockene Masse, wodurch die ammoniakalischen Salze verflüchtigt werden und saures schwefelsaures Alkali zurückbleibt.

Bei dem Glühen der trockenen Masse muß man die größte Vorsicht anwenden, weil gerade hierbei der größte Verlust an Alkali verursacht werden kann. Die trockene Masse enthält nämlich, aufser dem schwefelsauren feuerbeständigen Alkali, schwefelsaures Ammoniak, Chlorwasserstoff-Ammoniak, und auch noch oxalsaures Ammoniak, wenn man die Kalkerde hierdurch gefällt hat. Von diesen Substanzen verfliegt beim Glühen das Chlorwasserstoff-Ammoniak leicht ohne zu schmelzen; auch die kleine Menge des oxalsauren Ammoniaks wird in kohlsaures Ammoniak verwandelt und verjagt, ohne dafs dadurch ein Verlust entstehen kann. Das schwefelsaure Ammoniak aber schmilzt beim Erhitzen, und geräth dann in's Kochen; hierbei sprüht es ziemlich stark und kann leicht einen Verlust des feuerbeständigen schwefelsauren Alkali's bewirken. Je kleiner der Ueberschuß an Schwefelsäure ist, den man angewandt hat, um die Baryterde zu fällen, desto leichter geschieht das Verjagen der ammoniakalischen Salze, weil dann die Menge des schwefelsauren Ammoniaks nur gering ist. Um die trockene Masse zu glühen, wendet man am besten eine geräumige Platinschale an, in welcher die Flüssigkeit auch vorher abgedampft worden ist; in dieser kann am wenigsten durch Sprützen verloren gehen. Wenn dann fast alle flüchtige

len, und erhitzt ihn so stark, als es das Silber, ohne zu schmelzen, ertragen kann. Wenn die Masse erkaltet ist, behandelt man sie ganz eben so, als wenn sie, statt mit salpetersaurer Baryterde, mit kohlensaurer Baryterde behandelt worden wäre.

Da die salpetersaure Baryterde schmilzt, so kann sie zwar leichter die vollständige Zersetzung der zu untersuchenden Substanz bewirken, zumal, da die durch's Glühen entstandene Baryterde viel kräftiger wirkt, als die kohlensaure; doch wendet man diese Methode nur bei solchen Substanzen zweckmässig an, die nicht fein geschlämmt werden können, wie Glimmer, oder auch bei solchen, die der Einwirkung der kohlensauren Baryterde widerstehen.

Der Silbertiegel, welcher bei diesen Untersuchungen angewandt wird, muß sehr stark sein, weil ein dünner Tiegel leicht beim Glühen feine Risse erhält, durch welche ein Theil der schmelzenden Masse dringt.

Zersetzung der kieselsäurehaltigen Verbindungen mittelst Flußspath. — Die Methode, feuerbeständige Alkalien in den kieselsäurehaltigen Substanzen, die sich durch Säuren nicht zersetzen lassen, vermittelst Flußspath quantitativ zu bestimmen, ist von Berzelius zuerst vorgeschlagen worden. Man verfährt hierbei auf folgende Weise: Man mengt einen Theil der fein geschlämmten kieselsäurehaltigen Substanz in einer Platinschale, oder in einem geräumigen Platintiegel sehr innig mit ungefähr 5 Theilen Flußspath, der frei von metallischen Beimengungen sein muß. Es ist nicht nöthig, den Flußspath zu schlämmen; er braucht nur fein gepulvert zu sein. Hierauf mengt man, vermittelst eines Platinspatens, so viel reine concentrirte Schwefelsäure hinzu, daß die Masse zu einem Brei wird. Die Platinschale wird alsdann nach und nach erwärmt; es entwickelt sich Fluorwasserstoffgas und Fluorkieselgas. Man erhöht die Hitze bis zum schwachen Glühen des Platingefäßes, um alle

freie Schwefelsäure zu verjagen. Die Kieselsäure der zu untersuchenden Substanz wird verflüchtigt. Wenn Thonerde zugegen ist, so hat sie sich zwar mit der Schwefelsäure verbunden, doch ist durch das schwache Glühen ein Theil der Schwefelsäure verjagt worden, weshalb die Thonerde, bei Behandlung mit Wasser, grösstentheils ungelöst zurückbleibt.

Da es indessen oft wichtig ist, die Menge derselben zu bestimmen, so befeuchtet man, nach Verjagung der freien Schwefelsäure, die schwach geglühte Masse gleichmässig mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, und läßt diese eine Stunde hindurch, oder länger, kalt darauf einwirken. Dann spült man das Ganze mit Wasser in ein Becherglas, gießt mehr Wasser hinzu, und läßt es längere Zeit damit warm digeriren. Was ungelöst zurückbleibt, besteht vorzüglich aus schwefelsaurer Kalkerde; sie wird abfiltrirt und ausgesüßt.

Um zu sehen, ob der Rückstand hinlänglich ausgesüßt ist, setzt man, wenn Thonerde in der zu untersuchenden Substanz enthalten war, zu einem Theile des zuletzt erhaltenen Aussüßungswassers Ammoniak. Entsteht dadurch ein Niederschlag von Thonerde, so muß man mit dem Aussüßen so lange fortfahren, bis in dem Aussüßungswasser durch Ammoniak nicht mehr die Gegenwart von Thonerde zu entdecken ist. Die geprüften Aussüßungswasser dürfen nicht fortgeworfen werden, sondern müssen zu der filtrirten chlorwasserstoffsäuren Flüssigkeit gesetzt werden.

Diese übersättigt man darauf mit Ammoniak, und filtrirt den entstandenen Niederschlag so schnell wie möglich ab, damit er nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt wird. Bei der großen Menge der aufgelösten schwefelsauren Kalkerde ist es übrigens bei dem Ueberlasse von Ammoniak in der Flüssigkeit schwer, zu vermeiden, daß sich nicht kohlensaure Kalkerde bilde. Der Niederschlag enthält die ganze Menge der Thonerde und

freie Schwefelsäure zu verjagen. Die Kieselsäure der zu untersuchenden Substanz wird verflüchtigt. Wenn Thonerde zugegen ist, so hat sie sich zwar mit der Schwefelsäure verbunden, doch ist durch das schwache Glühen ein Theil der Schwefelsäure verjagt worden, weshalb die Thonerde, bei Behandlung mit Wasser, größtentheils ungelöst zurückbleibt.

Da es indessen oft wichtig ist, die Menge derselben zu bestimmen, so befeuchtet man, nach Verjagung der freien Schwefelsäure, die schwach geglühte Masse gleichmäßig mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, und läßt diese eine Stunde hindurch, oder länger, kalt darauf einwirken. Dann spült man das Ganze mit Wasser in ein Becherglas, gießt mehr Wasser hinzu, und läßt es längere Zeit damit warm digeriren. Was ungelöst zurückbleibt, besteht vorzüglich aus schwefelsaurer Kalkerde; sie wird abfiltrirt und ausgesüßt.

Um zu sehen, ob der Rückstand hinlänglich ausgesüßt ist, setzt man, wenn Thonerde in der zu untersuchenden Substanz enthalten war, zu einem Theile des zuletzt erhaltenen Aussüßungswassers Ammoniak. Entsteht dadurch ein Niederschlag von Thonerde, so muß man mit dem Aussüßen so lange fortfahren, bis in dem Aussüßungswasser durch Ammoniak nicht mehr die Gegenwart von Thonerde zu entdecken ist. Die geprüften Aussüßungswasser dürfen nicht fortgeworfen werden, sondern müssen zu der filtrirten chlorwasserstoffsäuren Flüssigkeit gesetzt werden.

Diese übersättigt man darauf mit Ammoniak, und filtrirt den entstandenen Niederschlag so schnell wie möglich ab, damit er nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt wird. Bei der großen Menge der aufgelösten schwefelsauren Kalkerde ist es übrigens bei dem Ueberschusse von Ammoniak in der Flüssigkeit schwer, zu vermeiden, daß sich nicht kohlensaure Kalkerde bilde. Der Niederschlag enthält die ganze Menge der Thonerde und

des Eisenoxyds; man bestimmt die Mengen beider, um sie mit denen zu vergleichen, die man bei der andern Analyse, wo man die Substanz mit kohlensaurem Kalzersetzte, erhalten hat. Hierbei ist indessen zu berücksichtigen, daß noch fast immer im Niederschlage Kalkerde enthalten ist. Es ist daher nöthig, denselben in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, und die Thonerde und das Eisenoxyd noch einmal durch Ammoniak zu fällen.

Aus der von der Thonerde und dem Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit wird durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde der aufgelösten schwefelsauren Kalkerde gefällt. Die von der oxalsauren Kalkerde getrennte Auflösung dunstet man bis zur Trockniß ab, und glüht die trockene Masse; es bleibt das Alkali im sauren schwefelsauren Zustande zurück, welches noch mit kohlensaurem Ammoniak behandelt wird. Das Glühen der trockenen Masse ist bei dieser Analyse mit weniger Schwierigkeiten verbunden, da die Menge des schwefelsauren Ammoniaks hier gewöhnlich nicht so bedeutend ist, als wenn die kiesel-säurehaltige Substanz durch kohlensaure oder salpetersaure Baryterde behandelt worden ist.

Die Methode, die kiesel-säurehaltigen Substanzen durch Flußspath aufzuschließen, ist anwendbarer, das Alkali aus denselben darzustellen, als die Quantität desselben zu bestimmen.

Zersetzung der kiesel-säurehaltigen Verbindungen mittelst Fluorwasserstoffsäure. — Hat man eine Platinretorte, so kann man die kiesel-säurehaltigen Substanzen, die sich durch Säuren nicht zerlegen lassen, um das Alkali in ihnen zu bestimmen, durch Fluorwasserstoffsäure zersetzen. Die Anwendung der Fluorwasserstoffsäure hat sehr viele Vorzüge vor der des Flußpaths, da man dann, aufser der Kieselsäure, auch alle Bestandtheile der Substanz, selbst die Kalkerde, bestimmen kann. Es giebt diese Methode, die auch zuerst Berzelius vorgeschlagen hat, das genaueste Resultat,
und

und zwar in weit kürzerer Zeit, als wenn die Substanz durch Flußspath aufgeschlossen wird, da im letzteren Falle das Auslöschen der großen Masse von schwefelsaurer Kalkerde sehr lange dauert. Man muß sich indessen zu jeder Analyse eine recht concentrirte Fluorwasserstoffsäure frisch bereiten, weil diese Säure nicht aufbewahrt werden kann, und durch längeres Stehen bald von ihrer Stärke verliert.

Um die Fluorwasserstoffsäure zu bereiten, nimmt man gepulverten Flußspath, der frei von metallischen Einmengungen, besonders frei von Kupferkies sein muß; es wird dieser in dem unteren Theile der Retorte, deren oberer Theil abgenommen werden kann, mit so viel Schwefelsäure übergossen, daß beim Umrühren mit einem Platinspaten ein dicker Brei entsteht. Man setzt darauf den oberen Theil der Retorte auf den unteren, und führt den Hals derselben in einen Platintiegel, in welchem etwas Wasser enthalten ist. Der Hals der Retorte muß die Oberfläche des Wassers so berühren, daß ein Theil des Halses über, ein anderer Theil desselben unter dem Wasserspiegel steht. Durch die schwache Hitze einer kleinen Weingeistlampe destillirt man die Säure über; man fährt hiermit so lange fort, bis die wäßrige Säure im Platintiegel, nach Entfernung der Retorte, stark rauchend ist, denn nur eine rauchende Säure kann eine vollständige Zersetzung der zu untersuchenden kieselsäurehaltigen Substanz bewirken.

Mit dieser Säure übergießt man nach und nach das gewogene sehr feine Pulver der Substanz; am besten geschieht dies in einer geräumigen Platinschale, denn die Einwirkung ist so heftig, daß die Säure gewöhnlich in's Kochen kommt und ein Sprützen veranlaßt, wodurch ein Verlust entstehen könnte, wenn die Zersetzung in einem sehr kleinen Platingefäße würde bewirkt werden. Man rührt das Ganze mit einem Platinspaten oft um, und setzt dann behutsam Schwefelsäure hinzu; hierauf wird bei ei-

ner anfangs sehr geringen, aber nach und nach verstärkten Hitze Alles bis zur Trockniß abgedampft. Im Anfange verflüchtigt sich Kieselfluorgas und Fluorwasserstoffgas; die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure erst bei erhöhter Hitze fort, wobei die Platinschale dem Boden schwach glühen muß. Nach dem Erkalten wird die trockene Masse mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure befeuchtet; wenn diese hinlängliche Zeit gewirkt hat, setzt man Wasser hinzu, wodurch gewöhnlich Alles, bis auf einen geringen Rückstand von unzersehtem Steinpulver, aufgelöst wird. Dieses läßt beim Filtriren oft mit der Flüssigkeit durch's Filtrum; wenn indessen vorher erwärmt wird, läßt sie sich besser filtriren. Oft ist indessen ein wiederholtes Filtriren nöthig, um das Steinpulver vollständig von der Flüssigkeit zu trennen. Man trocknet und glüht dasselbe, bestimmt sein Gewicht, und zieht es von dem der zur Analyse bestimmten Substanz ab. — Man kann auch dieses unzersehte Steinpulver von neuem mit Fluorwasserstoffgas behandeln, um es vollständig aufzulösen; dann braucht man dasselbe nicht zu filtriren, sondern nur sorgfältig die klare Flüssigkeit von demselben abzugießen.

Die filtrirte schwefelsaure und chlorwasserstoffhaltige Auflösung enthält nun alle Bestandtheile der zu untersuchenden Substanz, die Kieselsäure ausgenommen. Die Analyse derselben geschieht so, wie es im Vorhergehenden oft aus einander gesetzt worden ist. Wenn Kalk sich in der Substanz befindet, so kann auch dieser vollständig bestimmt werden; da indessen die schwefelsaure Kalkerde in Wasser schwer auflöslich ist, so muß der unlösliche Rückstand so lange mit Wasser ausgesüßt werden, bis alle schwefelsaure Kalkerde vollständig aufgelöst worden ist. — Das Alkali kann nach dieser Methode sehr gut und sehr genau bestimmt werden, da in diesen Fällen die Menge des schwefelsauren Ammoniaks,

vom schwefelsauren feuerbeständigen Alkali verjagt werden muß, nur sehr gering sein kann.

Laurent hat die Methode, die kieselensäurehaltigen Substanzen mittelst Fluorwasserstoffsäure zu zerlegen, auf die Weise verändert, daß er das Mineralpulver mit Wasser anrührt, und in dieses die Dämpfe der Fluorwasserstoffsäure leitet. Diese Veränderung scheint indessen in den meisten Fällen keine Verbesserung der älteren Methode zu sein, da bisweilen sich leicht etwas von dem unzersetzten Pulver des Minerals innerhalb des Retortenhalses ansetzen könnte.

Es werden nicht alle kieselensäurehaltigen Substanzen durch Fluorwasserstoffsäure vollständig zerlegt. Man kann jedoch die unvollständige Zerlegung gleich daran bemerken, daß beim Uebergießen der Substanz mit der rauchenden Säure keine starke Einwirkung und keine sehr starke Hitze entsteht. Von den Substanzen, die der Zersetzung durch kohlen-saures Alkali widerstehen, hat man Ursache zu glauben, daß sie auch der Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure widerstehen. Will man in solchen Substanzen den Gehalt an feuerbeständigem Alkali bestimmen, so geschieht dies am besten durch Zerlegung mit kohlen-saurer Baryterde, auf eine Weise, welche weiter unten beschrieben werden wird.

Um sich zu diesen Analysen Fluorwasserstoffsäure zu bereiten, darf man sich keiner Retorte von Blei bedienen, da dann nicht vermieden werden kann, daß die gebildete Säure etwas Bleioxyd aufgelöst enthält. Der untere Theil der Retorte könnte indessen aus Blei bestehen, wenn nur der obere mit dem Halse von Platin ist.

Da die Zersetzung der kieselensäurehaltigen Verbindungen mittelst Fluorwasserstoffsäure so viele Vorzüge vor andern Methoden hat, so ist es in vielen Fällen rathsam, wenn man sehr genaue Resultate erhalten will, kie-

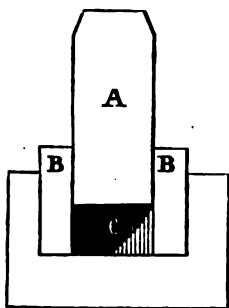
selsäurehaltige Verbindungen, wenn dieselben auch keine feuerbeständige Alkalien als Bestandtheile enthalten, und welche der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure widerstehen, auf die beschriebene Weise durch Fluorwasserstoffsäure zu zersetzen, wenn man im Besitz einer Platinretorte ist. Es ist aber dann wohl gut, eine neue Menge der kieselsäurehaltigen Verbindung mittelst kohlen-sauren Alkali's zu zerlegen, um unmittelbar, und nicht durch den Verlust, die Menge der Kieselsäure zu erhalten.

Zersetzung der kieselsäurehaltigen Verbindungen mittelst Kali- oder Natronhydrats, oder durch kohlen-saure Baryterde bei Weis-glühhitze. — Es muß nun noch von der Analyse der kieselsäurehaltigen Substanzen geredet werden, die der Einwirkung des kohlen-sauren Alkali's widerstehen. Von den Verbindungen, die in der Natur vorkommen, gehören nur wenige hierher. Es zeichnen sich diese Substanzen durch eine sehr große Härte aus, weshalb schon bei dem Reiben derselben in einem Achatmörser dadurch Schwierigkeiten entstehen, daß dabei viel von der Masse des Mörsers abgerieben wird, wovon die Menge schwer anzugeben ist. Da indessen fast alle diese Substanzen durch wäßrige Fluorwasserstoffsäure nicht zersetzt zu werden scheinen, so kann man sich einer verdünnten, nicht rauchenden Fluorwasserstoffsäure bedienen, um die abgeriebene Achatmasse, die man für reine Kieselsäure annehmen kann, in derselben aufzulösen; es bleibt dann die zu untersuchende Substanz rein zurück. Man übergießt das geriebene trockene Pulver in einer Platinschale mit der Säure, rührt es mit einem Platinspaten um, und gießt die Flüssigkeit, wenn sich das Pulver gesetzt hat, ab. Hierauf wäscht man es mit Wasser, und fährt damit so lange fort, bis es blaues Lackmuspapier nicht mehr verändert. Das ausgezogene Pulver wird dann getrocknet.

Man kann sich aber auch zum Zerkleinern dieser

sehr harten Substanzen eines Stahlmörser's bedienen, welchen **Abich** (Poggendorff's Annalen, Bd. XXIII. S. 309.) zuerst beschrieben hat. — Sämmtliche Theile dieses Mörsers sind aus dem feinsten englischen Stahl geschmiedet, auf das Feinste polirt und genau an einander gepafst.

Der Stempel **A** ist so in den Ring **B** gefügt, daß er sich leicht auf und nieder bewegen läßt. Der etwas conische Ring steht in demselben Verhältnisse zum Mörsers. Die zu zerkleinernden Stücke werden an den Ort **C** gelegt, und der Stempel durch den leichten Schlag eines hölzernen Hammers heruntergetrieben. Man hebt ihn alsdann ein wenig, und wiederholt den Schlag. Durch Fortsetzung dieses Verfahrens, wobei es gut ist, bisweilen an die Seiten des Mörsers zu klopfen, erhält die zertrümmerte harte Substanz Gelegenheit sich über die ganze untere Fläche des Mörsers zu verbreiten, und während der auf- und niedersteigende Ring jedem Verlust vorbeugt, wird das Pulver allmählig zum höchsten Grade der Feinheit gebracht.



Das so erhaltene Pulver wird nun zur Reinigung von dem während der Operation abgeriebenen Stahl, welcher jedoch im Durchschnitt niemals mehr als ein halbes bis ein Procent beträgt, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt.

Zur Zersetzung dieser Substanzen bedient man gewöhnlich sich des Kalihydrats, dessen Anwendung indessen sehr viele Schwierigkeiten hat. Gewöhnlich wendet man nicht trocknes Kalihydrat an, sondern übergießt das fein geschlämmte Pulver in einem großen Silbertiegel mit einer concentrirten Auflösung von Kali, deren Gehalt an Kalihydrat man kennt, und dampft, unter beständigem

Umrühren mit einem Silberspaten, das Ganze bis zum Trockniss ab, worauf man die eingetrocknete Masse glüht. Dies kann nur in einem Silbertiegel geschehen, weil ein Platintiegel zu stark vom Kalihydrat angegriffen wird. Während des Glühens spritzt die Masse, weshalb Anfangs nur eine geringe Hitze, die nach und nach verstärkt wird, gegeben werden muss. Wenn das Kochen aufgehört hat, glüht man die Masse so stark, wie es ein Silbertiegel nur ertragen kann. Es ist ferner sehr schwerlich, nach dem Glühen die Masse aus dem Tiegel zu bringen; wendet man dabei gleich Chlorwasseressigsäure an, so enthält nachher die ausgeschiedene Kieselsäure kleine Quantitäten von Chlorsilber.

Diese grossen Nachtheile, die bei der Anwendung des Kalihydrats statt finden, hat Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. IV. S. 132.) auf folgende Weise glücklich vermieden. Das geglühte und gewogene Pulver der zu untersuchenden Substanz wird mit der dreifachen Menge seines Gewichtes an kohlensaurem Kali oder Natron in einem Platintiegel gemengt, und in der Mitte der gemengten Masse eine Vertiefung gemacht. Hierauf wird der Tiegel eine Viertelstunde lang gelinde geglüht, darf die Masse nicht zum Schmelzen kommen. Man lässt ihn dann erkalten, und legt in die Vertiefung etwas Wasser als einen Theil Kalihydrat oder Natronhydrat. Hierauf wird der Tiegel wiederum langsam erhitzt; es zieht sich dann das Alkalihydrat allmählig in die poröse Salzmasse ein, ohne dabei zu sprützen, was sonst geschieht, indem es sein Wasser verliert. Man verstärkt dann die Hitze so, dass der Tiegel weiss glüht. Der Platintiegel wird dadurch nicht angegriffen. Die geglühte Masse behandelt man nun so, als wenn sie mit kohlensaurem Kali zerlegt worden wäre.

Statt des Kali- oder Natronhydrats kann man auch, nach Abich (Poggendorff's Annal., Bd. X

310.), der kohlensauren Baryterde bedienen, wenn man dieselbe, mit dem Steinpulver gemengt, einer so starken Hitze aussetzt, daß dieselbe zum Schmelzen gebracht wird. Das Steinpulver wird mit dem vierfachen Gewichte kohlensauren Baryts in einem Platintiegel von beinahe zwei Zoll Höhe wohl unter einander gemengt, und erst so lange über einer Weingeistlampe geglüht, bis die schwach zusammengesinterte Masse anfängt Spalten zu zeigen. Als nun wird der Tiegel, fest verschlossen und mit Platinaht umwickelt, in einen starken hessischen Tiegel von 4 Zoll Höhe gestellt, und dieser, mit einem genau liegenden Deckel versehen, in einen Schmelzofen gebracht, wie ihn Sefström zuerst construiert hat (Poggendorff's Annalen, Bd. XV. S. 612.). Man stellt ihn auf eine passende Unterlage in solcher Höhe, daß der unterer Theil gerade in dem Brennpunkt des Ofens steht. Nachdem der Tiegel in dem schon vorher erhitzten Ofen zum mäßigen Glühen gekommen ist, wird er zum Deckel mit Kohlen umgeben, und alsdann der Innenraum bis zum Rande mit Coaks von passender Größe angefüllt. Von nun an wird vermittelst des Blasebalges ein starker Zug fortwährend unterhalten. Sobald nun die schnell verzehrenden Coaks bis zum Deckel des Tiegels herunter gebrannt sind, wird der Ofen von Neuem gefüllt. Die nöthige Vorsicht, den hessischen Tiegel in einer Eisenschmelzhitze vor dem Zerschmelzen, und den eingeschlossenen Platintiegel vor dem Verderben zu schützen, als die Erfahrung kennen lehren. Der Zeitpunkt, wenn der hessische Tiegel weich zu werden anfängt, hängt natürlich von der Construction des Ofens, so wie von der Beschaffenheit der Feuerung ab, und muß durch Beobachtung ausgemittelt werden.

Es sind besonders drei Punkte, deren Beobachtung einen günstigen Erfolg sichert. Erstens muß der hessische Tiegel mit dem Deckel genau an einander passen;

zweitens muß man ein allzu starkes Blasen vermeiden, und drittens muß nicht länger als eine Viertelstunde das Schmelzen unterhalten werden.

Noch ehe die letzten Kohlen vollständig niedergebrannt sind, muß, um das Anhängen der Schlacke und der Unterlage zu vermeiden, der Tiegel herausgenommen und zur allmählichen Erkaltung in Sand gestellt werden. — Deckel und Tiegel sind alsdann so fest an einander geschmolzen, daß sie ein vollkommen geschlossenes Gehäuse bilden, welches, zertrümmert, den Platintiegel ungestört und unversehrt enthält.

Ist der Proceß gut von Statten gegangen, so sieht sich die Masse vollkommen geschmolzen und von krystallinischer, mit glänzenden Schüppchen bedeckter Oberfläche. Sie läßt sich leicht vom Tiegel losmachen. Man behandelt sie mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure ganz auf die Weise, wie es schon S. 441. gezeigt worden ist. Die Auflösung in Säure erfolgt ganz ohne Gasentwicklung, weil die kohlen saure Baryterde durch die starke Hitze ihre Kohlensäure verloren hat.

Auf diese Weise können auch Substanzen, welche keine Kieselsäure enthalten, durch kohlen saure Baryterde zersetzt werden, welche sonst der Einwirkung der stärksten Reagentien widerstehen, wie Spinell, Pleonast, Gahn und Chromeisenstein.

Die kohlen saure Baryterde ist bei diesen Versuchen dem kohlen sauren Kali und Natron vorzuziehen, weil diese nicht so vollständig die erwähnten Substanzen zersetzen.

Untersuchung der bei Analysen kieselsäurehaltiger Verbindungen erhaltenen Kieselsäure. — Wenn man nach einer der oben erwähnten Methoden die Kieselsäure gewonnen hat, so muß man nie versäumen, zu prüfen, ob sie auch wirklich rein ist. Dies muß besonders nicht vernachlässigt werden bei den Analysen der Substanzen, die sich durch kohlen saure

Kali nicht gut zersetzen lassen. Die Probe nun, die man zu dem Endzwecke bei jeder erhaltenen Menge von Kieselsäure, und vorzüglich bei kleinen Quantitäten, die man durch Auflösen der andern Bestandtheile in Chlorwasserstoffsäure ausgeschieden hat, anzuwenden pflegt, besteht darin, dafs man eine kleine Menge der Kieselsäure mit Soda vor dem Löthrohr auf Kohle schmilzt. Erhält man ein klares farbloses Glas, so ist die erhaltene Kieselsäure entweder ganz rein, oder enthält wenigstens eine nicht sehr grofse Menge von andern Stoffen.

Bei den Analysen solcher kieselsäurehaltigen Substanzen, die sich durch kohlenaures Kali leicht zerlegen lassen, kann man sich in vielen Fällen mit dieser Probe begnügen, da die erhaltene Kieselsäure dann fast immer rein ist. Wenn sich aber die Substanz schwer und nur durch Kalihydrat zerlegen läfst, so mufs die erhaltene Kieselsäure weit sorgfältiger geprüft werden. Es kann in diesem Falle oft noch eine bedeutende Menge von Thonerde in der Kieselsäure enthalten sein, deren Gegenwart sich aber auf diese Weise nicht ausmitteln läfst; nun es kann die Menge der Thonerde ziemlich beträchtlich sein, ohne dafs dadurch beim Zusammenschmelzen der Kieselsäure mit Soda das Glas unklar wird. Der Gehalt der Thonerde in der Kieselsäure kann oft 12 bis 15 Procent betragen, und dennoch kann eine so unreine Kieselsäure, mit Soda zusammengeschmolzen, ein klares Glas geben. Man mufs dann nie unterlassen, einen Theil der erhaltenen Kieselsäure mit einer bedeutenden Menge kohlenauren Kali's zusammenzuschmelzen, die geschmolzene Masse mit Chlorwasserstoffsäure zu behandeln, und die Flüssigkeit bis zur Trocknifs abzudampfen; die trockene Masse wird dann mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, und hierauf mit Wasser behandelt. Die von der unlöslichen Kieselsäure abfiltrirte chlorwasserstoffsäure Flüssigkeit übersättigt man nun mit Ammoniak. Bleibt die Flüssigkeit vollkommen klar, so kann man die Kiesel-

säure für rein annehmen; entsteht indessen ein Niederschlag, so kann dieser nur von einer fremden Substanz herrühren, die mit der Kieselsäure verbunden war. In den meisten Fällen ist dies Thonerde, denn vorzüglich diejenigen kieselsäurehaltigen Substanzen lassen sich oft durch kohlensaures Kali, und selbst durch Kalihydrat nicht vollkommen zersetzen, welche eine zu große Menge von Thonerde enthalten.

Die Kieselsäure, welche aus Verbindungen abgeschieden ist, die durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt worden sind, muß ganz besonders noch auf ihre Reinheit untersucht werden. Wenn die Zersetzung der Verbindung nicht ganz vollständig gewesen ist, oder wenn dieselbe mit kleinen Antheilen anderer kieselsaurer Verbindungen innig gemengt war, und diese nur unvollkommen, nach der S. 427. angeführten Methode, mittelst Schlammes getrennt worden sind, so findet sich die ganze Menge davon in der abgeschiedenen Kieselsäure, welche indessen sich davon sehr gut durch Behandlung mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron trennen läßt. Man übergießt die Kieselsäure, nachdem sie gegläht und gewogen worden ist, mit einer Auflösung des kohlensauren Alkali's, und kocht sie damit. Es geschieht dies am besten in einer Platinschale. Nach dem Kochen läßt man die Flüssigkeit erkalten. Hat sich die ganze Menge der Kieselsäure aufgelöst, so war sie vollkommen rein. Ist dies indessen nicht der Fall, so läßt man die kleinen Mengen der ungelösten Substanz sich gut absetzen, gießt die klare Auflösung ab, und kocht das Ungelöste mit einer neuen Menge von einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron, bis das nichts mehr davon aufgelöst wird. Man filtrirt alsdann das Unaufgelöste, süßt es aus, bestimmt das Gewicht davon, und zieht es von dem der Kieselsäure ab. — Man nimmt zu diesem Versuche ein solches Uebermaas von kohlensaurem

Alkali, daß nach dem Erkalten die Auflösung der Kieselsäure nicht gelatinirt.

Die Kieselsäure, die aus Verbindungen ausgeschieden worden ist, welche nur durch Schmelzen mit kohlen-saurem Alkali zerlegt werden können, kann auf diese Weise auch geprüft werden, wenn die Verbindung sich schwer durch das kohlen-saure Alkali zersetzen liefs. Ein Gehalt von Thonerde indessen kann darin nicht auf diese Weise, sondern nur auf die oben angeführte gefunden werden, da die Thonerde durch Kochen mit einer concentrirten Auflösung von feuerbeständigem kohlen-sauren Alkali aufgelöst werden kann.

Durch die Methoden, welche im Vorhergehenden angegeben sind, läßt sich die Trennung der Kieselsäure von den meisten Basen leicht bewerkstelligen. Es ist schon im ersten Theile dieses Werkes angeführt worden, daß in den meisten in der Natur vorkommenden kieselsäurehaltigen Verbindungen die Kieselsäure fast immer mit denselben Basen verbunden ist. Diese Basen sind Thonerde, Kalkerde, Talkerde, Eisenoxydul, größere oder geringere Mengen von Manganoxydul und ein Alkali. Da sie sämmtlich in Chlorwasserstoffsäure auflöslich sind, so sind sie immer in der chlorwasserstoffsäuren Auflösung, die von der Kieselsäure abfiltrirt wird, enthalten. Löst sich die Base in künstlich dargestellten kieselsäuren Verbindungen in Chlorwasserstoffsäure nicht auf, wie Silberoxyd, oder auch Bleioxyd, so bedient man sich, wie dies schon früher bemerkt worden ist, statt der Chlorwasserstoffsäure, der Salpetersäure. Nur bei der quantitativen Trennung der Kieselsäure von einigen wenigen Basen und Säuren, welche in einigen in der Natur vorkommenden kieselsäurehaltigen Verbindungen enthalten sind, sind besondere Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten, von denen hier noch geredet werden soll.

Bestimmung des Wassers in kieselsäuren

Verbindungen. — Viele von den in der Natur vorkommenden kiesel-sauren Verbindungen enthalten Wasser. Fast alle kiesel-sauren Verbindungen, die Wasser enthalten, lassen sich durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen. Man bestimmt die Menge des Wassers in den meisten Fällen durch den Gewichtsverlust, den eine gewogene Menge der Verbindung beim Glühen in einem kleinen Platintiegel erleidet. Durch das Glühen verliert indessen die kiesel-säurehaltige Verbindung in sehr vielen Fällen die Eigenschaft, durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt zu werden; es muß daher die weitere Analyse mit einer andern Menge der Substanz angestellt werden. Besitzt man jedoch eine so geringe Menge der Substanz, etwa ein bis zwei Grammen, daß damit nur eine einzige Untersuchung zur Bestimmung aller Bestandtheile angestellt werden kann, so muß die Verbindung, nach der Bestimmung des Wassers, mit kohlen-saurem Kali, oder durch Fluorwasserstoffsäure aufgeschlossen werden.

Trennung der Phosphorsäure in kiesel-sauren Verbindungen. — Enthält eine kiesel-säurehaltige Substanz Phosphorsäure, und läßt sie sich durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen, so ist die ganze Menge der Phosphorsäure in der von der Kiesel-säure abfiltrirten Flüssigkeit mit den Basen enthalten, welche mit der Kiesel-säure und Phosphorsäure verbunden waren. Man trennt diese von der Phosphorsäure nach Methoden, die im vorhergehenden Abschnitte angegeben sind. Besser ist es indessen, die kiesel-säurehaltige Substanz gleich mit drei bis vier Theilen kohlen-sauren Kali's oder Natrons in einem Platintiegel zu vermischen und damit zu glühen. Wird die kiesel-säurehaltige Substanz durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzt, so muß man das geschlämmte Pulver in jedem Falle auf diese Weise behandeln. Die geglühte Masse wird mit Wasser übergossen; man filtrirt das Ungelöste ab, und süßt es mit Wasser aus. In der Auflösung befindet sich dann die Phosphorsäure, an Kali

er Natron gebunden; auch ist das überschüssig zuge-
 zte kohlen saure Kali noch darin enthalten. Das Un-
 gelöste besteht aus Kieselsäure und den Basen, die in
 r zur Untersuchung angewandten Substanz enthalten
 ren; es hat sich jedoch noch eine kleine Menge vom
 selsauren Kali mit aufgelöst. Man setzt daher zu der
 Lösung etwas kohlen saures Ammoniak, und läßt sie
 was abdunsten, wobei sich Flocken von Kieselsäure
 scheiden; diese werden abfiltrirt und nach dem Aus-
 leeren zu der durch Wasser nicht gelösten Masse hinzu-
 fügt. Der ganze Rückstand wird nun mit Chlorwas-
 serstoffsäure übergossen, wodurch er leicht zerlegt wird.
 Die Kieselsäure scheidet sich gallertartig aus; um aber
 die ganze Menge derselben zu erhalten, dampft man in
 einer Platinschale oder Porcellanschale die Auflösung zur
 vollkommenen Trockniss ab, wodurch die Kieselsäure un-
 löslich wird. Die trockene Masse befeuchtet man gleich-
 zeitig mit Chlorwasserstoffsäure, und übergießt sie nach
 einiger Zeit mit Wasser. Die ungelöste Kieselsäure wird
 abfiltrirt, und in der abfiltrirten Flüssigkeit die Menge
 der Basen bestimmt. — Hierbei ist es am besten, die
 im Wasser ungelöste Masse auf einem möglichst klei-
 nen Filtrum zu filtriren, und sie nach dem Ausstüßen mit
 dem Filtrum mit Chlorwasserstoffsäure zu übergießen, da
 es schwer ist, sie nach dem Trocknen vollständig und
 ohne Verlust von demselben loszubringen. Die erhaltene
 Kieselsäure wird freilich dann beim Glühen schwarz von
 verschiedener Kohle, doch gelingt es, die weiße Farbe
 derselben herzustellen, wenn das Glühen beim Zutritt der
 Luft etwas lange fortgesetzt wird.

Es ist nun in diesem Falle nöthig, noch die Menge
 der Phosphorsäure zu bestimmen. Die von dem Rück-
 stand abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Chlorwasserstoffsäure
 übersättigt. Dies muß vorsichtig geschehen, damit durch
 ein heftiges Brausen kein Verlust verursacht wird; auch
 ist man einen zu großen Ueberschuß von Chlorwasser-

stoffsäure zu vermeiden. Es geschieht das Sättigen am besten in einer flachen Schale von Platin oder Porcellan. Hierauf läßt man die saure Flüssigkeit 24 Stunden hindurch ruhig, bloß mit Löschpapier bedeckt, stehen, wodurch die freie Kohlensäure in der Flüssigkeit entweicht. Zur Sicherheit kann man sie nachher noch erhitzen, oder längere Zeit kochen lassen. Wenn dies geschehen ist, gießt man sie in eine Flasche, die mit einem Korkeluftdicht verschlossen werden kann, übersättigt sie in derselben mit Ammoniak, und setzt eine Auflösung von Chlorkalkium hinzu; hierauf verkorkt man die Flasche. Die Phosphorsäure wird auf diese Weise als phosphorsaurer Kalkerde gefällt. Man läßt die Flasche so lange ruhig stehen, bis der Niederschlag sich gut gesetzt hat; dann wird die über demselben stehende Flüssigkeit schnell filtrirt. Hierauf bringt man den Niederschlag auf das Filtrum und süßt ihn schnell aus. Da bei der Fällung der phosphorsauren Kalkerde die atmosphärische Luft abgehalten worden ist, so kann sie nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt sein. Wenn sie völlig getrocknet ist, glüht man sie und bestimmt das Gewicht derselben; hierauf zersetzt man sie durch Schwefelsäure, und fügt noch Spiritus hinzu. Aus dem Gewichte der gebildeten schwefelsauren Kalkerde erfährt man dann den Gehalt an trockner Phosphorsäure.

Enthält eine zu untersuchende Substanz Phosphorsäure, sehr viel Thonerde und nur wenig Kieselsäure, so muß man noch vor dem Schmelzen mit kohlensaurem Alkali so viel Kieselsäure hinzusetzen, daß ungefähr 1 Theil Kieselsäure mit 2 Theilen phosphorsaurer Thonerde in der geglühten Masse enthalten sind. Die hinzuzusetzende Kieselsäure muß vorher in einem bedeckten Platintiegel geglüht, und nach dem Erkalten sehr genau gewogen werden. Es wird das Gewicht derselben nachher von dem der ganzen Menge Kieselsäure abgezogen, welche man durch die Analyse erhält.

Trennung der Schwefelsäure und des Schwefels in kiesel-sauren Verbindungen. — Wenn Schwefelsäure in der zu untersuchenden kiesel-säurehaltigen Verbindung enthalten ist, und diese sich im gepulverten Zustande durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen läßt, so befindet sich die ganze Menge der Schwefelsäure in der von der Kiesel-säure abfiltrirten Flüssigkeit. Man schlägt sie durch eine Auflösung von Chlorbaryum nieder, und bestimmt auf die gewöhnliche Weise aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsauren Baryterde die Menge der Schwefelsäure. Aus der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit fällt man zuerst durch Schwefelsäure die überschüssig hinzugesetzte Baryterde, und bestimmt dann die Mengen, welche in der Verbindung zugegen sind.

Läßt sich die kiesel-säurehaltige Substanz, in der sich Schwefelsäure befindet, durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzen, so wird sie im geschlämmten Zustande mit kohlen-saurem Kali oder Natron geglüht. Die geglühte Masse behandelt man dann mit Wasser, wodurch das entstandene schwefelsaure Alkali und das überschüssige kohlen-saure Alkali aufgelöst wird. Die Auflösung macht man darauf durch Chlorwasserstoffsäure vorsichtig sauer, und fällt die Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum. Die ungelöst zurückgebliebene Masse wird durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt. Man hat hierbei überhaupt die Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten, die bei der Analyse solcher kiesel-säurehaltigen Substanzen, welche Phosphorsäure enthalten, befolgt werden müssen, und die so schon angegeben worden sind.

Enthält eine zu untersuchende kiesel-säurehaltige Substanz Schwefel, verbunden mit einem Metalle zu Schwefelmetall, und läßt sie sich durch Säuren zersetzen, so ist es am besten, die Verbindung fein zu pulvern und mit rauchender Salpetersäure auf die Weise zu behandeln, wie es S. 347. angeführt wurde; es wird hierdurch der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt. Man filtrirt

die Kieselsäure zuerst ab, und verfährt dann auf die Weise wie es so eben angegeben ist. C. G. Gmelin bedient sich dieser Methode bei der Analyse des Helvins (Poggendorff's Annalen, Bd. III. S. 58.).

Statt der Behandlung mit rauchender Salpetersäure kann auch die gepulverte kieselsäurehaltige Substanz in einer Mischung von salpetersaurem und kohlensaurem Alkali innig gemengt und geschmolzen werden. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser aufgeweicht, und auf die Weise behandelt, wie es S. 460. bei der Bestimmung der Phosphorsäure in kieselsäurehaltigen Verbindungen angeführt worden ist. Die von der ungelösten Verbindung der Kieselsäure mit den Basen abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und die Schwefelsäure, vermittelst einer Auflösung von Chlorbaryum, als schwefelsaure Baryterde gefällt. Mit dem Ungelösten verfährt man, wie oben angeführt worden. Diese Methode ist besonders anzuwenden, wenn die kieselsäurehaltige Substanz schwer oder gar nicht durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt werden kann.

Enthält eine kieselsäurehaltige Verbindung, die durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen läßt, Schwefelsäure und ein Schwefelmetall, so wird ein bestimmter Theil der Verbindung mit rauchender Salpetersäure behandelt, und die Menge der in der Verbindung enthaltenen Schwefelsäure, und der, die durch Oxydation des Schwefelmetalls entstanden ist, nach Abscheidung der Kieselsäure, vermittelst einer Auflösung von Chlorbaryum bestimmt. Ein anderer gewogener Theil der Verbindung wird darauf in gepulvertem Zustande durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, wodurch gewöhnlich das Schwefelmetall, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, zersetzt wird. Nach Abscheidung der Kieselsäure fällt man in der davon getrennten Flüssigkeit die Schwefelsäure, und zieht die Menge derselben von der ab, welche bei der andern Analyse vermittelst Salpetersäure erhalten wurde, wodurch sich die

Me-

Menge der Schwefelsäure ergiebt, die durch Oxydation des Schwefelmetalls entstanden ist. — Es ist hierbei die Vorsicht zu beobachten, bei der Zersetzung der Verbindung mittelst Chlorwasserstoffsäure so viel wie möglich den Zutritt der Luft abzuhalten, nach der Zersetzung die ausgeschiedene Kieselsäure bald zu filtriren, und die Schwefelsäure bald zu fällen.

Trennung des Chromoxyds in kiesel-sauren Verbindungen. — Enthält eine kiesel-säurehaltige Substanz Chromoxyd, und läßt sie sich durch Chlorwasserstoffsäure leicht zerlegen, so ist die Analyse derselben nicht mit großen Schwierigkeiten verknüpft. Das Chromoxyd befindet sich dann neben den andern Basen in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit, und wird von diesen nach Methoden getrennt, die im Vorhergehenden schon angegeben sind.

Läßt sich indessen die Verbindung durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzen, so wird sie auf die gewöhnliche Weise im Platintiegel mit kohlen-saurem Kali geglüht. Die geglühte Masse übersättigt man in einem Glase mit Chlorwasserstoffsäure auf die bekannte Weise, und erhitzt darauf das Ganze; die während des Glühens gebildete Chromsäure wird dann zu Chromoxyd reducirt. Um die Reduction zu beschleunigen, ist es gut, zur Chlorwasserstoffsäure etwas Alkohol hinzuzufügen. Die auf die gewöhnliche Weise abgeschiedene Kieselsäure ist indessen dann, nach Trolle-Wachtmeister (*Vetenskaps Academiens Handlingar*, 1825, pag. 217.), nicht weiß, sondern durch Chrom dunkelbraun gefärbt. Um die Kieselsäure ganz rein zu erhalten, muß man sie noch einmal mit kohlen-saurem Alkali im Platintiegel auf dieselbe Weise wie die kiesel-saure Verbindung glühen, die geglühte Masse mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol behandeln, das Ganze darauf bis zur Trockniß abdampfen, und die trockene Masse mit Chlorwasserstoffsäure befeuchten; nach der Behandlung mit Wasser bleibt dann

reine Kieselsäure zurück. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit, die Chromoxyd enthält, wird mit der früher erhaltenen vermischt. Bei der ferneren Analyse wird Chromoxyd mit Eisenoxyd, oder auch mit Thonerde gemeinschaftlich gefällt; hiervon trennt man es dann die Weise, wie es S. 293. und 296. angegeben ist.

Trennung der Vanadinsäure von der Kieselsäure. — Die Kieselsäure hängt hartnäckiger als andere Substanzen der Vanadinsäure an. In Verbindung mit letzterer ist sie in Säuren und Alkalien löslich, wenn man sie einmal durch Einwirkung letzterer geschieden hat, so befindet sie sich beim Auswaschen demselben Zustande der Löslichkeit, wie die aus Kieselsäure durch Wasser ausgefällte Kieselsäure.

Es giebt keine andere Methode, die Kieselsäure von der Vanadinsäure vollständig abzuscheiden, als die man die Verbindung der Kieselsäure mit Vanadinsäure concentrirter Schwefelsäure übergießt, und dann Wasserstoffsäure hinzusetzt, diese alsdann mit der Kieselsäure abdunstet, und bei verstärkter Hitze darauf Schwefelsäure abtreibt, worauf die Vanadinsäure zurückbleibt.

Trennung der Vanadinsäure und der Phosphorsäure von der Kieselsäure. — Die Vanadinsäure bildet mit der Phosphorsäure und der Kieselsäure Doppelverbindungen, welche krystallisiren, im Wasser löslich sind, und die auf die Weise quantitativ analysirt werden können, daß man zuerst durch geringes Erhitzen das Krystallisationswasser bestimmt, dann das Salz einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak behandelt, wobei die Kieselsäure zurückbleibt, deren Menge bestimmt, darauf den Ueberschuß von kohlensaurem Ammoniak abdunstet, und das vanadinsaure Ammoniakphosphorsäuren auf die Weise trennt, wie es S. 400. angegeben worden ist.

Trennung der Titansäure in Kieselsäure

Verbindungen. — Mit vielen Schwierigkeiten ist die Trennung der Kieselsäure von der Titansäure verbunden. Ist die Verbindung, welche beide Substanzen enthält, von der Art, daß sie durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt werden kann, so wird sie damit im fein gepulverten, oder, wenn es nöthig ist, im geschlammten Zustande digerirt. Die Digestion muß aber in der Kälte geschehen, oder nur durch eine so gelinde Wärme unterstützt werden, daß dadurch die in der Chlorwasserstoffsäure aufgelöste Titansäure nicht ausgeschieden wird; denn wenn diese sich einmal ausgeschieden hat, löst sie sich nicht in einem Uebermaasse der Chlorwasserstoffsäure wieder auf. Wenn dann die Verbindung vollständig aufgeschlossen ist, wird die unaufgelöste Kieselsäure abfiltrirt und ihrer Menge nach bestimmt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Titansäure durch Ammoniak. Die kleine Quantität von Kieselsäure, welche gemeinschaftlich mit der Titansäure durch die Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird, kann hierbei nur schwierig bestimmt werden; sie ist indessen gering und kann nur weniger als 1 Procent betragen. — Bei dieser Trennung muß die Vorsicht beobachtet werden, daß man die Kieselsäure nur mit kaltem, und nicht mit warmem Wasser aussüßt; vorzüglich aber muß man darauf sehen, daß bei der Digestion der zu untersuchenden Substanz mit Chlorwasserstoffsäure die Wärme möglichst gering bleibt, weil sonst dadurch etwas Titansäure in einem Zustande, in welchem sie in Chlorwasserstoffsäure nicht löslich ist, sich fällen könnte.

Schwieriger ist die Trennung der Kieselsäure von der Titansäure in Verbindungen, die durch Säuren nicht angegriffen werden. Man bedient sich folgender Methode hierzu: Man schmilzt die fein geschlammte Verbindung in einem Platintiegel mit kohlen-saurem Kali oder kohlen-saurem Natron auf die Weise zusammen, wie es oben gezeigt worden ist. Die geschmolzene Masse wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen; man setzt nach-

her diese Säure im Ueberschusse hinzu, und verdünnt die Flüssigkeit mit Wasser. Die geschmolzene Substanz löst sich dann auf. Man darf die Einwirkung der Säure auf die geschmolzene Masse nicht durch Wärme unterstützen. Es bleiben noch Flocken von Kieselsäure ungelöst zurück; die grössere oder geringere Menge derselben hängt von der grösseren oder geringeren Menge des kohlensauren Alkali's, womit die Verbindung zusammen geschmolzen worden ist, und der grösseren oder geringeren Verdünnung der hinzugefügten Säure ab. Die Titansäure wird völlig aufgelöst. Man filtrirt die ungelöst gebliebene Kieselsäure ab, und stüsst sie mit kaltem Wasser aus. Die abfiltrirte Flüssigkeit übersättigt man mit Ammoniak, wodurch die Titansäure gemeinschaftlich mit der Kieselsäure gefällt wird. Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgesüsst. Hierauf läßt man ihn vollkommen trocknen, was jedoch nur an der Luft, und nicht an einer warmen Stelle geschehen darf. Nach dem Trocknen digerirt man den Niederschlag in concentrirter Chlorwasserstoffsäure in der Kälte; hierdurch wird die Titansäure aufgelöst, während die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Sobald die Auflösung der Titansäure erfolgt ist, wird die Kieselsäure abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgesüsst. Man darf die saure Auflösung der Titansäure nicht lange über der ungelösten Kieselsäure stehen lassen, weil nach längerer Zeit sich etwas Titansäure daraus ausscheiden könnte. Man läßt dann aus der abfiltrirten Flüssigkeit die Titansäure durch Ammoniak; die gefällte Titansäure wird getrocknet, geglüht und darauf dem Gewichte nach bestimmt. — Die Flüssigkeit, welche von dem Niederschlage abfiltrirt worden ist, der aus Kieselsäure und Titansäure bestand, enthält noch eine geringe Menge Kieselsäure, so wie alle die Bestandtheile der zu untersuchenden Substanz, die sich durch Ammoniak nicht fällen lassen. Um die Kieselsäure aus derselben zu gewinnen, übersättigt man

mit Chlorwasserstoffsäure, und verdampft sie bis zur Trockniß.

Sind indessen in der zu untersuchenden Verbindung zugleich noch Bestandtheile enthalten, die mit der Titansäure durch Ammoniak gefällt werden, wie z. B. Eisenoxyd u. s. w., so wird die Untersuchung noch schwieriger. Es lösen sich diese Substanzen mit der Titansäure in der Chlorwasserstoffsäure auf; sie werden in der Auflösung von dieser auf die Weise getrennt, wie es S. 251. gezeigt worden ist.

Hat man bei dieser Untersuchung die Kieselsäure gemeinschaftlich mit der Titansäure vermittelst Ammoniak gefällt, und enthält die Substanz Kalkerde, so muß jener Niederschlag möglichst schnell beim Ausschluss der Luft filtrirt werden. In der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Kalkerde durch die Auflösung eines oxalsauren Salzes.

Es ist nothwendig, die ausgeschiedene Kieselsäure zu prüfen, ob sie rein von Titansäure sei. Dies kann schon vermittelst des Löthrohrs geschehen, wenn man die erhaltene Kieselsäure mit Phosphorsalz auf Kohle lange in der innern Flamme behandelt. Es zeigt sich dann ein Gehalt von Titansäure dadurch, daß nach dem vollständigen Erkalten die Perle etwas bläulich oder violett wird.

Trennung des Zinnoxys in kieselsäurehaltigen Verbindungen. — Es findet sich häufig, daß kieselsäurehaltige Verbindungen kleine Quantitäten von Zinnoxyd enthalten. Wenn diese Substanzen sich durch Chlorwasserstoffsäure nicht zerlegen lassen, und deshalb durch Behandlung mit kohlensaurem Alkali zersetzt werden müssen, so trifft es sich manchmal, daß bei der ausgeschiedenen Kieselsäure kleine Mengen von Zinnoxyd zurückbleiben. Zuweilen ist dann das Zinnoxyd noch mit einer Erde, namentlich mit Beryllerde, verbunden, wenn diese einen Bestandtheil der zur Untersuchung angewandten Verbindung ausmachte. Man erhält diese

kleine Menge Zinnoxid sehr leicht, wenn man die Kieselsäure vor dem Glühen mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak digerirt; es löst sich dann das Zinn auf. Diese Digestion geschieht am besten auf die Weise, daß man den Hals des Trichters, auf welchem die Kieselsäure filtrirt worden ist, etwas stark mit Talg beschmiert und auf eine kleine Flasche setzt, die eine enge Mündung hat; er wird so fest darauf gedrückt, daß die Flasche dadurch luftdicht geschlossen ist. Hierauf übergießt man die Kieselsäure mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, welches so lange mit derselben in Berührung bleibt, da es nicht abfließen kann. Wenn man glaubt, daß alles Zinn aufgelöst ist, nimmt man den Trichter von der Flasche und läßt die Flüssigkeit ablaufen. Die Auflösung des Zinnes wird bis zur Trockniß abgedampft und die trockene Masse beim Zutritt der Luft stark geblüht; es verwandelt sich dann die kleine Menge des Schwefelzinnes in rein Zinnoxid.

Wenn sich das Zinnoxid schon früher in der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst hat, so fällt man es am besten aus der von der Kieselsäure abfiltrirten sauren Flüssigkeit durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas; die kleine Menge des gefällten Schwefelzinns wird dann geblüht, und dadurch in Zinnoxid verwandelt.

Trennung des Kupferoxyds in kieselsauren Verbindungen. — Enthält eine kieselsäurehaltige Substanz Kupferoxyd, so ist es am besten, dies nach Abscheidung der Kieselsäure aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas zu fällen, und das erhaltene Schwefelkupfer auf die Weise zu behandeln, wie es oben S. 161., gezeigt worden ist. Wenn die Menge des Kupferoxyds, die sich in der Substanz befindet nur gering ist, wie z. B. in dem kupferhaltigen Idocras von Norwegen, so kann dieselbe bei der fernern Untersuchung leicht ganz übersehen werden, wenn man sie nicht unmittelbar nach Abscheidung der Kieselsäure fällt. In d

vom Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit wird der aufgelöste Schwefelwasserstoff durch Erwärmung entfernt. Man oxydirt darauf das Eisenoxydul zu Oxyd, wenn dasselbe zugegen ist.

Trennung des Uranoxyds in kiesel-sauren Verbindungen. — Wenn dieselben durch Chlorwasserstoffsäure sich zerlegen lassen, so wird aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit das Uranoxyd durch Ammoniak gemeinschaftlich mit Eisenoxyd und Thonerde, wenn diese zugegen sind, gefällt, von denselben aber, nach Auflösung des Niederschlages in Chlorwasserstoffsäure, durch kohlensaures Ammoniak getrennt.

Trennung des Bleioxyds in kiesel-sauren Verbindungen. — In den in der Natur vorkommenden kiesel-sauren Verbindungen sind nur Spuren von Bleioxyd enthalten. Läßt sich die Verbindung durch Chlorwasserstoffsäure zerlegen, so fällt man die Spuren von Bleioxyd aus der von der Kieselsäure getrennten Flüssigkeit mittelst eines Stromes von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelblei, denn sonst könnten dieselben bei der fernern Untersuchung leicht übersehen werden. — In der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit oxydirt man, wenn Eisen zugegen sein sollte, das Eisenoxydul zu Oxyd.

Wenn hingegen in einer kiesel-sauren Verbindung sehr viel Bleioxyd enthalten ist, so würde bei der Zersetzung, mittelst Chlorwasserstoffsäure, das Chlorblei bei der Kieselsäure bleiben, das nur durch langes Aus-süßen davon getrennt werden könnte. Es ist daher besser, eine solche kiesel-saure Verbindung im gepulverten Zustande mit Salpetersäure, statt mit Chlorwasserstoffsäure, zu zersetzen, und, nach Abscheidung der Kieselsäure, das aufgelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoffgas zu fällen.

Ist eine viel Bleioxyd enthaltende kiesel-saure Verbindung durch Salpetersäure schwer oder gar nicht zer-

felsäure verwandelt wird. Die Kieselsäure filtrirt man ab, und fällt aus der Auflösung die Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum. Es ist nöthig, die Kieselsäure noch zum zweiten Male mit rauchender Salpetersäure zu behandeln, um zu sehen, ob sie ganz frei von Schwefel ist. Aus der Menge der schwefelsauren Baryterde berechnet man die Menge des gefällten Schwefels, und hieraus wieder die Menge des Eisenoxyds, die in der Verbindung enthalten war und zu Oxydul reducirt worden ist. In der Flüssigkeit, welche man von dem Gemenge aus Kieselsäure und Schwefel abfiltrirt hat, wird darauf das aufgelöste Eisenoxydul zu Eisenoxyd oxydirt; man fällt dasselbe, und aus dem Gewichte desselben wird der Gehalt an Eisen berechnet. Hierauf bestimmt man die Menge der andern Bestandtheile, welche sonst noch durch Chlorwasserstoffsäure mit aufgelöst worden sind.

Einen andern Theil der Substanz zersetzt man mit denselben Vorsichtsmaafsregeln beim Ausschluss der Luft durch Chlorwasserstoffsäure, und fügt dann eine Auflösung von Natriumgoldchlorid hinzu. Nach Verlauf von einigen Tagen filtrirt man den ungelösten Rückstand, der aus einer Mengung von Kieselsäure und Gold besteht, ab, und süßt ihn aus; hierauf wird er getrocknet, geglüht und gewogen. Wenn dies geschehen ist, behandelt man die Mengung mit schwachem Königswasser, wobei die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Man kann die Menge des Goldes, die sich neben der Kieselsäure befand und aufgelöst worden ist, entweder durch den Verlust bestimmen, oder auch aus der Auflösung fällen. Aus der Menge des Goldes berechnet man den Gehalt an Eisenoxydul in der zur Untersuchung angewandten Substanz.

Trennung der Zirconerde in kieselsauren Verbindungen. — In der Verbindung der Kieselsäure mit der Zirconerde, welche man Zircon oder Hyacinth nennt, sind beide so innig mit einander verbunden, dass dieselbe nur durch Behandlung mit Kalihydrat zerlegt wer-

der Kieselsäure abfiltrirten chlorwasserstoffsäuren Flüssigkeit, mittelst eines Stromes von Schwefelwasserstoffgas, die dadurch als Schwefelmetalle fällbaren Oxyde, wie Cadmiumoxyd u. s. w., wenn solche zugegen sind. In der davon getrennten Auflösung oxydirt man das darin enthaltene Eisenoxydul zu Oxyd, und trennt das Eisenoxyd und die Thonerde, wenn diese zugegen ist, vom Zinkoxyde (S. 107. und 112.).

Bestimmung der Mengen von Eisenoxydul und von Eisenoxyd, wenn beide zusammen in kieselsäuren Verbindungen vorkommen. — Es ist schon oben, S. 104., erwähnt worden, daß es nicht gut möglich ist, die Mengen von Eisenoxyd und Eisenoxydul in einer solchen Substanz zu bestimmen, die sich durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzen läßt. Dies ist der Fall bei den kieselsäurehaltigen Verbindungen, die nur durch Behandlung mit kohlensaurem Alkali, oder durch Kalihydrat zerlegt werden, und beide Oxyde des Eisens enthalten.

Befinden sich indessen beide Oxyde in einer kieselsäurehaltigen Verbindung, die sich durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen läßt, wie z. B. der in der Natur vorkommende Ilvait eine solche Verbindung ist, so bestimmt man die Menge derselben auf folgende Weise: Ein Theil der fein gepulverten Verbindung wird in einer Flasche, die luftdicht verschlossen werden kann, so mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, wie es S. 98. gezeigt worden ist. Wenn die Verbindung beim Ausschlufs der Luft vollständig zersetzt worden ist, und sich bis auf die ausgeschiedene Kieselsäure Alles aufgelöst hat, wird zu der Auflösung Schwefelwasserstoffwasser gesetzt. Nach einigen Tagen, wenn sich die Flüssigkeit geklärt hat, filtrirt man die Mischung von Kieselsäure und Schwefel ab, und stüßt sie aus. Man läßt sie dann vollständig trocknen, und behandelt sie darauf vorsichtig mit rauchender Salpetersäure, wodurch der Schwefel vollständig in Schwe-

ab, fällt dann mittelst Ammoniak das Eisenoxyd, filtrirt den Niedersatz nicht durch kohlensaure Kalke, sondern scheidet darauf, nach Auflösung des Eisenoxyds und der Zirconerde, beide nach der Methode, die Sie angegeben, den Gehalt der Kalkerde und des Eisens nach bekannten Methoden. Man bestimmt man in einer anderen Probe, welche zu diesem Zwecke verlegt werden muß.

Trennung des Ceroxyds von der Erde in kieselsauren Verbindungen. Diese Substanzen scheinen fast immer in der Erde zu finden. Sie finden sich bei der Unterscheidung der Kieselsäure durch die Niederschläge zugleich mit Eisen, von welchen sie nach Methoden hinreichend ausführlich angegeben werden können.

Trennung der Thor- und Zirkonerde.

lensaure Kalkerde verunreinigt werden kann. Der durch Ammoniak entstandene Niederschlag enthält außer Thonerde noch mehrere Stoffe, die in den kieselsäurehaltigen Verbindungen zugegen und durch Ammoniak gefällt worden sind. Man trennt sie von der Thonerde bei einer quantitativen Analyse auf ähnliche Weise, wie dies bei der qualitativen Untersuchung im ersten Theile dieses Werkes gezeigt wurde.

Trennung der Beryllerde in kieselsauren Verbindungen. — Nach der Scheidung der Kieselsäure wird in der abfiltrirten chlorwasserstoffsäuren Flüssigkeit die Beryllerde von der Thonerde, mit welcher sie gewöhnlich gemeinschaftlich vorkommt, auf die Weise getrennt, wie es oben, S. 53., angeführt worden ist.

Die Beryllerde bildet indessen bei der Zersetzung einiger kieselsäurehaltiger Substanzen, mittelst kohlen-sauren Alkali's, mit einigen Metalloxyden Verbindungen, die der Zersetzung mittelst Chlorwasserstoffsäure oft widerstehen, welche, nach der Behandlung der mit kohlen-saurem Alkali geglühten Masse mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser, mit der Kieselsäure gemeinschaftlich zurückbleiben, und die, wie dies schon im ersten Bande dieses Werkes angeführt worden ist, durch Schlämmen von der Kieselsäure leicht getrennt, und durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali zersetzt werden können.

Trennung der Baryterde in kieselsauren Verbindungen. — Man fällt diese Base in der von der Kieselsäure getrennten chlorwasserstoffsäuren Flüssigkeit mittelst verdünnter Schwefelsäure. Befindet sich indessen in der Substanz noch Strontianerde, und zugleich auch noch bedeutende Mengen von Kalkerde, so geschieht die Fällung durch Kieselfluorwasserstoffsäure. Zu der vom Kieselfluorbaryum abfiltrirten Auflösung setzt man Schwefelsäure, dampft sie bis zur Trockniß ab, be-

der schwefelsauren Strontianerde und
 nimmt sie auf die Weise, wie es S. 371.
 worden ist.

Die kiesel-saurer Verbindungen von
 wenn sie gemengt vorkommen. — Es
 der Natur unter den nicht geschmolzenen
 viele, welche aus Mengungen verschiedener
 Verbindungen bestehen, wie die Klingsteine,
 u. s. w. Diese bestehen aus Verbindungen,
 theils durch Säuren zerlegt werden können, theils
 der Wirkung derselben widerstehen. Die Untersuchung
 geschieht auf folgende Weise: Die Verbindung
 so fein wie möglich trocken gepulvert und bei höchst
 Wärme so lange getrocknet, bis sie nichts mehr
 Gewichte verliert. Man übergießt sie, nachdem sie
 wogen worden ist, mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure,
 und läßt dieselbe bei gelinder Hitze darauf so
 lange einwirken, bis der durch Säuren zerlegbare Theil
 vollständig zersetzt worden ist; dann setzt man Wasser
 hinzu, und läßt das Unaufgelöste sich aus der Flüssig-
 keit vollständig absetzen, welche man darauf filtrirt. Das
 Unaufgelöste wird ausgesüßt. Da indessen beim Aus-
 süßen ein Theil desselben leicht mechanisch durch das
 Filtrum geht, so ist es gut, zum Aussüßungswasser einige
 Tropfen Chlorwasserstoffsäure zu setzen, durch deren Zu-
 satz dies gewöhnlich ganz verhindert wird; man muß
 aber das Aussüßungswasser in ein anderes Glas, als die
 früher filtrirte Flüssigkeit, tröpfeln lassen, damit, wenn er-
 steres anfängt trübe durch's Filtrum zu gehen, man nicht
 eine zu große Menge von Flüssigkeit noch einmal zu
 filtriren hat.

Das Unaufgelöste besteht aus dem Theile der Ver-
 bindung, welche der Einwirkung der Säure widerstand,
 und der Kieselsäure aus dem Theile, welcher durch die
 Säure zersetzt worden ist. Die chlorwasserstoffsäure Flüs-
 sigkeit wird nun nach der Weise, wie sie S. 430. ange-

n worden ist, untersucht. Die einzelnen erhaltenen Theile bilden die Zusammensetzung des durch Säure zersetzten Theiles der Verbindung, dem die Kieselsäure noch fehlt. Es ist hierbei nur zu bemerken, daß zurathen ist, die chlorwasserstoffsäure Flüssigkeit mit kohlensäurehaltigem Wasser zu behandeln, da die gemengte Kieselsäurehaltigen Substanzen häufig kleine metallische Einmengungen, namentlich Kupferoxyd, enthalten. Das Unaufgelöste wird darauf noch feucht mit einer Lösung von kohlensaurem Natron gekocht, welche die Kieselsäure der zersetzten Verbindung auflöst, ohne auf den durch die Säure nicht zersetzten Theil der Verbindung zu wirken. Bei der Auflösung der Kieselsäure müßten indessen mehrere Vorsichtsmaafsregeln beobachtet werden. Kocht man die ganze Menge des Unaufgelösten mit der alkalischen Flüssigkeit, und will dasselbe erhalten, so sondert sich aus ihr beim Erkalten die aufgelöste Kieselsäure als Gallerte aus, und es ist nicht möglich dieselbe zu filtriren. Es ist daher nöthig, nur geringe Mengen des Unaufgelösten mit einem Male mit der alkalischen Auflösung zu kochen; man trägt nicht mehr als ungefähr eine gute Messerspitze mit einem Platinlöflchen eine Auflösung von kohlensaurem Alkali, bringt das Ganze zum Kochen und filtrirt sie noch heifs. So fährt man fort, bis Alles vom Unaufgelösten mit der alkalischen Auflösung gekocht worden ist; zuletzt wird das Ganze mit den darin sitzenden Theilchen des Unaufgelösten ebenfalls gekocht und filtrirt. Zum Aussüßungszweck setzt man etwas Chlorwasserstoffsäure, um vollständig alles anhängende Alkali fortzunehmen. — Das Ganze mit der Auflösung von kohlensaurem Alkali geht am besten in einer Platinschale.

Die filtrirte alkalische Auflösung wird mit Chlorwasserstoffsäure vorsichtig übersättigt und mit den Vorsichtsregeln, die S. 436. angegeben sind, bis zur Trockne abgedampft, um die Kieselsäure zu erhalten. Nach-

dem man sie bestimmt, hat man alle Bestandtheile des Theils der Verbindung, welcher durch Säuren zersetzt worden war.

Der Theil der Verbindung, welcher der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure und der Auflösung des kohlensauren Alkali's widerstanden hat, wird getrocknet. Es enthält oft Kohle, deren Menge man durch den Gewichtsverlust bestimmen kann, wenn man ihn beim Zutritt der Luft glüht. Man mengt ihn darauf mit kohlensaurem Alkali oder, weil er gewöhnlich Alkali enthält, mit kohlensaurer Baryterde, glüht ihn damit, und bestimmt dann seine Bestandtheile auf die Weise, wie es im Vorbergehenden angegeben ist. In vielen Fällen besteht dieser Theil der Verbindung aus Feldspath. — Hat man die Kieselsäure auf die bekannte Weise abgeschieden, so ist es gut, auch bei dieser Analyse die saure abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser zu versetzen, um kleine Antheile von Kupferoxyd abzuscheiden, die sich fast immer darin finden.

Es ist gut, einen andern Theil der Verbindung unmittelbar mit kohlensaurem Alkali oder kohlensaurer Baryterde zu zerlegen. Man kann dann leicht beurtheilen, ob die Analysen des durch Säuren zersetzten und des nicht dadurch zersetzten Theiles der Verbindung richtig sind. Wenn man diese Analyse nicht unternehmen will, so muß wenigstens der Wassergehalt des durch Säuren zersetzten Theiles bestimmt werden. Glüht man die Verbindung beim Zutritt der Luft, so entweicht das Wasser zugleich verbrennt aber auch die kohlige Substanz, deren Menge man durch Glühen des durch Säuren nicht zersetzten Antheils der Verbindung kennt.

XLV. Tantal.

Bestimmung der Tantalsäure. — Die Verbindungen der Tantalsäure, welche in der Natur vorkommen, widerstehen der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure, und lassen sich nur durch Glühen mit kohlen-saurem Alkali oder mit Kalihydrat zerlegen. Es bildet sich bei tantalsaures Alkali, dessen ganze Menge aber nicht durch Behandlung mit Wasser ungelöst zurückbleibt, sondern auflöslich ist, wenn durch Wasser der Ueberschuss des Alkali hinweggenommen wird. Sättigt man nun die Lösung des tantalsäuren Alkali's mit Chlorwasserstoffsäure, um die Tantalsäure zu fällen, oder behandelt man die mit Alkali geglühte Masse mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure, so ist es sehr schwer, die ganze Menge der Tantalsäure mit einem Male zu erhalten; man kann dann häufig Antheile derselben noch von andern Bestandtheilen zu trennen, was beschwerlich ist und das Resultat der Analyse unsicher macht.

Berzelius hat deshalb (*Afhandlingar etc., T. IV. 198.*) vorgeschlagen, die Verbindungen der Tantalsäure durch zweifach schwefelsaures Kali zu zerlegen, durch man weit sichere Resultate erhält. Es wird zu dem Endzweck die tantalsäurehaltige Verbindung gepulvert und fein geschlämmt. Wenn dann das Pulver geknetet ist, mengt man eine gewogene Quantität davon dem Sechsbis-Achtfachen ihres Gewichts an zweifach schwefelsaurem Kali in einem großen Platintiegel zu, und erhitzt das Gemenge durch die Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge so stark, daß es sich auflöst und schmilzt. Sobald Alles wie eine klare Auflösung fließt, und sich kein unaufgelöstes Pulver am Boden des Tiegels mehr zeigt, läßt man den Tiegel erkalten. Hierauf kocht man die geschmolzene Masse mit vie-

lem Wasser so lange aus, als noch etwas davon aufgelöst wird. Es bleibt die ganze Menge der Tantalsäure, die sich im geschmolzenen zweifach schwefelsauren aufgelöst hatte, vollkommen ungelöst zurück, während Basen, welche in der Verbindung enthalten waren, die Schwefelsäure aufgelöst werden; man filtrirt die Lösung derselben von der Tantalsäure ab.

Trennung der Tantalsäure von Metallen und Erden. — Auf diese Weise, mittelst zweifach schwefelsauren Kali's, wird die Tantalsäure von allen Stoffen, mit welchen sie verbunden sein kann, getrennt. Die so abgeschiedene Tantalsäure ist indessen oft, nach Berzelius, nicht rein, sondern enthält sehr kleine Quantitäten von andern Stoffen, von welchen sie durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali nicht getrennt werden kann. Diese geringen Mengen von fremdartigen Stoffen bestehen vorzüglich aus Eisenoxyd, aus Eisenoxyd, und oft auch aus Wolframoxyd und müssen quantitativ bestimmt werden.

Wenn daher die ungelöste Tantalsäure vollständig ausgesüßt worden ist, digerirt man sie mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, welches die Wolframsäure und das Zinnoxid auflöst; das Eisenoxyd verwandelt sich darin in Schwefeleisen und bleibt neben der Tantalsäure, die gar nicht dadurch angegriffen wird, ungelöst zurück. Die Digestion geschieht am besten auf folgende Weise: man stellt den Trichter, worauf die unreine Tantalsäure abfiltrirt worden ist, in eine Flasche, und schmiert die Fugen ringsum mit Talg zu, so daß die Flasche luftdicht und der Trichter verschlossen ist. Hierauf übergießt man die Tantalsäure mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, welches nun nicht abfließen kann und sehr lange mit der Tantalsäure in Berührung bleibt. Wenn man glaubt, das Zinnoxid und die Wolframsäure vollständig in Schwefelmetalle verwandelt und aufgelöst worden sind, läßt man die Flüssigkeit ablaufen. Die mit Schwefeleisen ver-

igte Tantalsäure stüßt man dann mit Wasser aus, zu dem man etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak gehabt. Hierauf übergießt man die Tantalsäure auf dem Filter mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, und läßt kurze Zeit auf dieselbe Weise damit digeriren, wie in mit dem Schwefelwasserstoff-Ammoniak. Wenn Schwefeleisen sich aufgelöst hat, läßt man die Auflösung ablaufen; es wird dann die Tantalsäure mit kochendem Wasser ausgesüßt, getrocknet, geglüht und gegossen. Der Genauigkeit wegen ist es gut, die Tantal nach der Gewichtsbestimmung durch's Löthrohr auf Oxyd und Wolframsäure zu untersuchen.

Die Auflösung im Schwefelwasserstoff-Ammoniak nach Berzelius mit Salpetersäure zu fällen, und den Niederschlag mit Königswasser zu behandeln; die ungelöste Wolframsäure wird dann abfiltrirt und mit etwas kochendem Wasser ausgesüßt. Aus der Auflösung im Königswasser wird das Zinnoxyd durch Ammoniak gefällt. Diese Trennung der Wolframsäure von dem Zinn ist zwar eine nicht ganz genaue; doch kennt man bessere Methoden (S. 279.). — Die chlorwasserstoffige Auflösung des Eisens wird mit der Flüssigkeit versetzt, welche von der unreinen Tantalsäure abfiltrirt worden ist; es enthält diese dann Eisen und etwas Zinn, welche am besten durch Schwefelwasserstoffgas getrennt werden.

Dies ist der Gang der Analyse, wenn die Tantal nur mit geringen Mengen von Basen verbunden ist, wie in den Tantaliten; er wird ein anderer, wenn größeren Mengen von Basen zugegen sind, wie in den Yttriten. Man schmilzt dann gleichfalls die Verbindung mit weifach schwefelsaurem Kali, und behandelt die gelbe Masse mit einer hinreichenden Menge von kochendem Wasser. Wenn dies geschehen ist, gießt man die Flüssigkeit von dem gebliebenen Rückstand ab, und läßt diesen noch längere Zeit hindurch mit concentrirter

Chlorwasserstoffsäure digeriren. Hierauf filtrirt man das Ungelöste ab und stüßt es aus. Die chlorwasserstoffsäure Auflösung wird mit der andern Flüssigkeit vermischt. Das Ungelöste läßt man nun mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, und darauf mit Chlorwasserstoffsäure auf die Weise digeriren, wie es oben angegeben worden ist. Was nach dieser Behandlung ungelöst zurückbleibt, ist Tantalsäure. — Aus der sauren Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoffgas das Zinnoxid und die Wolframsäure gefällt; die erhaltenen Schwefelmetalle mengt man mit denen, die aus der Auflösung in Schwefelwasserstoff-Ammoniak durch eine Säure gefällt werden. In der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit wird durch Zusatz von etwas Salpetersäure und durch Erwärmung, oder durch Chlorgas, das Eisenoxydul zu Eisenoxyd oxydirt; hierauf fällt man durch Ammoniak Eisenoxyd, Yttererde und Uranoxyd, wenn diese vorhanden sind. Der erhaltene Niederschlag wird schnell filtrirt, und aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde gefällt. Die Fällung aus Eisenoxyd, Yttererde und Uranoxyd wird wieder in Salpetersäure aufgelöst. Bei dieser Auflösung erhält man manchmal noch eine geringe Spur von Tantalsäure, deren Menge dann noch bestimmt wird. Die Fällung des Eisenoxyds aus der Auflösung geschieht durch kohlensaures Ammoniak; Yttererde und Uranoxyd hingegen sind sehr schwer von einander zu trennen.

Trennung der Tantalsäure von der Kieselsäure. — Sollte Tantalsäure von Kieselsäure getrennt werden, so könnte dies auf die Weise geschehen, daß man das Gemenge von beiden nach dem Glühen in einem Plattingefäße mit Fluorwasserstoffsäure behandelt. Die Kieselsäure wird dadurch aufgelöst; gegläute Tantalsäure löst sich nicht darin auf. Sie nimmt zwar, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. IV. S. 6) Fluorwasserstoffsäure auf, doch giebt sie diese beim Glühen wieder von sich.

XLVI. Kohle.

Bestimmung der Kohle. — Die quantitative Bestimmung der Kohle kann auf mehrfache Weise geschehen; es richtet sich dies nach dem Zustande, in welchem sie sich in einer Substanz befindet. Wenn die Kohle nur mechanisch mit andern Substanzen verbunden, oder in einem leicht verbrennbaren Zustande darin enthalten ist, so hat man manchmal nur nöthig, die Substanz beim Zutritt der Luft zu glühen, wodurch die Kohle verbrennt. Die Menge derselben wird auf diese Weise durch den Verlust bestimmt; doch darf dies nur dann geschehen, wenn keine andere flüchtige Substanzen zugleich vorhanden sind. Wenn dies aber der Fall ist, so kann die Menge der Kohle nicht durch den Glühverlust bestimmt werden. Man hat versucht, solche Substanzen in einer kleinen Retorte beim Ausschluss der Luft zu erhitzen, um die flüchtigen Bestandtheile zu verjagen; es wurde dann die Menge derselben durch den Gewichtsverlust bestimmt. Hierauf glühte man die Substanz beim Zutritt der Luft, um die Kohle zu verbrennen, und durch den zweiten Gewichtsverlust die Menge derselben zu finden. Diese Methode giebt jedoch Resultate, die nicht genau sind, und sich in vielen Fällen nicht einmal der Wahrheit nähern, weil sehr oft die flüchtigen Bestandtheile mit der Kohle flüchtige Verbindungen bilden.

Um die Menge der Kohle in einer Substanz, zumal wenn noch flüchtige Stoffe zugegen sind, zu bestimmen, verfährt man gewöhnlich auf die Weise, dass man die Kohle zu Kohlensäure oxydirt, und diese entweder dem Volum nach bestimmt, oder sie auch durch eine Kalilösung, oder durch Kalkwasser oder Barytwasser leitet, um aus dem Gewichte der kohlensauen Erden die Menge der Kohle zu berechnen. Um die Kohle in Kohlensäure zu verwandeln, muss man verschiedene Methoden anwen-

den, die sich nach der mehr oder weniger innigen Verbindung der Kohle mit anderen Substanzen, und auch nach deren verschiedener Natur richten.

Die beste Methode, um die Kohle in einem kohlehaltigen Körper zu oxydiren, ist die, welche Gay-Lussac zuerst angegeben hat: Man glüht eine abgewogene Quantität davon in einem passenden Apparate mit einem grossen Ueberschusse von Kupferoxyd; die Kohle reducirt das Oxyd, während sie selbst, wenn ein hinreichender Ueberschuss des Oxyds vorhanden ist, in Kohlesäure verwandelt wird. Enthält die zur Untersuchung angewandte Substanz noch andere Bestandtheile, welche das Kupferoxyd reduciren, so bekommt man gewöhnlich neben der Kohlesäure noch andere flüchtige Substanzen. Da es fast immer der Fall ist, dass sich neben der Kohle in kohlehaltigen Körpern, wenn sie durch Kupferoxyd zerlegt werden, zugleich auch Wasserstoff befindet, weshalb bei der Verbrennung mit Kupferoxyd neben der Kohlesäure auch Wasser gebildet wird, so soll die Beschreibung des zu dieser Operation passenden Apparates und die Vorsichtsmaassregeln, die dabei beobachtet werden müssen, in dem 53sten Abschnitte dieser Abtheilung, welcher von der quantitativen Bestimmung des Wasserstoffs und dessen Verbindungen handeln wird, umständlich beschrieben werden.

Statt des Kupferoxyds kann man in manchen Fällen auch Sauerstoffgas, oder chlorsaures Kali, in einigen Fällen auch salpetersaures Kali anwenden; es wird dadurch die Kohle zu Kohlesäure oxydirt. Bei dem Gebrauche des chlorsauren Kali's wendet man in den meisten Fällen einen ähnlichen Apparat an, wie bei dem Gebrauche des Kupferoxyds. Das salpetersaure Kali wird hingegen häufig angewandt, besonders dann, wenn man Mischungen von Kohle mit andern brennbaren Substanzen, die zu technischen Zwecken bereitet werden, quantitativ analysiren will. Man bestimmt in diesem Falle

gewöhnlich die Menge der Säuren, die durch Oxydation der andern Substanzen gebildet werden, und welche sich mit dem Kali des salpetersauren Kali's verbinden; die ganze Menge der Kohlensäure oder der Kohle findet man dann durch den Verlust. Man könnte indessen auch die Menge der entstehenden Kohlensäure bestimmen; ein Theil derselben verbindet sich mit dem Kali zu kohlen saurem Kali, ein anderer Theil derselben verflüchtigt sich als Kohlensäure.

Ist Kohle mit Substanzen verbunden, welche sich durch nicht oxydirende Säuren, wie z. B. durch Chlorwasserstoffsäure, auflösen lassen, so erhält man bei einer solchen Behandlung die Kohle als unlöslichen Rückstand. Man sammelt sie auf einem gewogenen Filtrum, süßt sie aus und trocknet sie; nach dem vollständigen Trocknen bestimmt man dann das Gewicht derselben. Es ist indessen schwer, pulverförmige Kohle in größeren Quantitäten mit großer Genauigkeit zu wägen; bei kleineren kann es indessen geschehen. Man muß aber nach dem Wägen nie unterlassen, die Kohle beim Zutritt der Luft zu verbrennen, um zu sehen, ob sie nicht noch fremdartige Stoffe als Asche hinterläßt, deren Gewicht man noch zu bestimmen und von dem der Kohle abzuziehen hat. — Werden indessen die mit der Kohle verbundenen Substanzen unter Zersetzung von Wasser und Entwicklung von Wasserstoffgas in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, so ist diese Methode nicht anwendbar, weil das entweichende Wasserstoffgas mit der Kohle flüchtige Substanzen bildet.

Trennung der Kohle in kieselsäurehaltigen Verbindungen. — Das Vorkommen der Kohle in bedeutender Menge in kieselsäurehaltigen Substanzen ist selten. Berzelius hat bei der Analyse des Pyrorthits (*Afhandlingar, T. V. pag. 52.*), einer der wenigen von den bisher untersuchten, in der Natur vorkommenden kieselsäurehaltigen Verbindungen, welche eine bedeutende

Menge von Kohle enthält, die Menge derselben durch den Verlust gefunden, den eine gewogene Menge beim Glühen an der Luft erlitt. Da aber in dieser Verbindung zugleich noch Wasser enthalten ist, so mußte eine andere gewogene Menge derselben in einer Retorte beim Ausschluss der Luft geglüht werden, um durch den Verlust die Menge des Wassers und anderer flüchtiger Theile zu bestimmen.

Wenn sehr geringe Mengen von kohlehaltigen Substanzen in kieselsauren Verbindungen vorkommen, wie dies bei denen der Fall zu sein pflegt, die viel Talkerde enthalten, so sind dieselben schwer mit Sicherheit zu bestimmen. Kommen grössere Mengen davon vor, so könnte man sie bestimmen, indem man die Verbindung mit Kupferoxyd glüht.

Trennung der Kohle vom Phosphor. — Mit Phosphor bildet die Kohle keine Verbindungen, die genau untersucht sind. Enthält Phosphor Kohle, so könnte man beide durch Erhitzen beim Ausschluss der Luft voneinander trennen.

Trennung der Kohle vom Schwefel. — Die Verbindung des Schwefels mit Kohle haben Berzelius und Marcet (Schweigger's Jahrb., Bd. IX. S. 293.) auf die Weise untersucht, daß sie Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs über Eisenoxyd leiteten, das zum Glühen gebracht worden war. Es bildete sich Schwefeleisen und Kohlensäuregas, das über Quecksilber aufgefangen wurde; zugleich aber erzeugte sich auch etwas schweflichtsanres Gas, welches mit dem Kohlensäuregas zusammen erhalten wurde. Das Eisenoxyd wurde in eine Glasröhre gelegt, die während der Operation glühend erhalten wurde; die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs wurden höchst langsam und gleichförmig darüber geleitet. Dieses wurde auf folgende Art bewerkstelligt: Der Schwefelkohlenstoff wurde in eine kleine Retorte gethan und darin gewogen; hierauf verband man die Retorte luftdicht mit dem Theile

Glasröhre, welcher nicht glühte. Die Retorte erhitzte durch eine Lampe, welche man neben, nicht unter selbe setzte; durch die strahlende Wärme der Lamplamme wurde eine hinlängliche Hitze erzeugt, so daß gefahr in jeder Minute nur eine Gasblase in die Glasröhre über Quecksilber aufstieg. Die strahlende Wärme Ofens, in welchem die Glasröhre mit dem Eisenoxyd lüht wurde, hielt man durch Eisenblech ab. — Nach Endigung dieser Operation wurde das größtentheils in weseleisen verwandelte Eisenoxyd sorgfältig mit Köwasser behandelt, und die Menge der entstandenen wefelsäure und des abgeschiedenen Schwefels bestimmt. Um nun die Gasarten, welche in der Glocke über Quecksilber aufgefangen waren, von einander zu trennen, fuhr man auf folgende Weise: Man füllte ein kleines Gefäßchen mit einer gewogenen Menge braunen Bleioxys, verband es mit Handschuhleder; darauf befestigte man es an einen geglühten feinen Eisendraht, und führte denselben durch die Glocke durch das Quecksilber. Die schwefelige Säure oxydirte sich durch das braune Bleioxyd und bildete schwefelsaures Bleioxyd. Nach 12 Stunden wurde ein zweites Glas, mit Kalihydrat gefüllt, auf dieselbe Weise hineingebracht, um das Kohlensäuregas abzusorbiren zu lassen. Als nun nichts mehr absorbirt wurde, wurde nur noch die atmosphärische Luft, die vor dem Versuche sich in dem Apparate befand, in der Glasglocke erhalten war, wurden die Gläser gewogen, und aus der Abnahme des Gewichtes die Mengen der Schwefelsäure und der Kohlensäure gefunden; hieraus liefs sich nun leicht die Zusammensetzung des Schwefelkohlenstoffs bestimmen.

Hat man hingegen nur ein mechanisches Gemenge von Schwefel und Kohle quantitativ zu untersuchen, so geschieht dies am besten auf die Weise, daß man eine bekannte Quantität beim Ausschlufs der Luft langsam erhitzt; hierdurch wird der Schwefel verflüchtigt, während

die Kohle zurückbleibt und dem Gewichte nach bestimmt wird. Um den Zutritt der atmosphärischen Luft vollständig zu vermeiden, erhitzt man das Gemenge in einer Gasart, durch welche die Kohle nicht verändert wird. Am besten bedient man sich hierzu des Wasserstoffgases. Die Operation geschieht in einem solchen Apparate, wie S. 116. abgebildet ist. Man legt das Gemenge in die Glaskugel g, die darauf gewogen wird, und treibt den sich verflüchtigenden Schwefel durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe völlig aus der Glasröhre. Nach vollständigem Erkalten wird die Glaskugel g wieder gewogen, wodurch sich die Menge der Kohle ergibt.

Man kann das Gemenge von Schwefel und Kohle auf die Weise untersuchen, daß man darüber einen Strom von trockenem Chlorgas leitet, das indessen frei von atmosphärischer Luft sein muß. Wenn der Apparat vollständig sich mit Chlorgas angefüllt hat, erhitzt man das Gemenge, wodurch Chlorschwefel abdestillirt, welcher in eine Flasche geleitet wird, welche zur Hälfte, oder zum dritten Theile mit Wasser gefüllt war (S. 183.). Die Kohle bleibt vollständig zurück; der Chlorschwefel verwandelt sich bei dem überschüssigen Chlorgase in Schwefelsäure, während ein Theil Schwefel abgeschieden wird. Letzterer wird für sich bestimmt, die Schwefelsäure aber als schwefelsaure Baryterde.

Will man die Menge des Schwefels nicht durch den Verlust, sondern unmittelbar finden, so oxydirt man ihn zu Schwefelsäure; diese wird dann durch die Auflösung eines Baryterdesalzes gefällt. Das Oxydiren des Schwefels bei einem Gemenge von Kohle und Schwefel geschieht am leichtesten, nach Gay-Lussac's Vorschlag (*Annales de Chimie*, T. XVI. pag. 435.), auf die Weise, daß man eine gewogene Quantität des Gemenges genau mit kohlensaurem Kali oder Natron, und darauf mit salpetersaurem Kali und Chlornatrium mengt, und dies Gemenge dem Feuer aussetzt. Man kann sich hierzu eines

Platintiegels bedienen, da dieser hierdurch nicht angegriffen wird. Das Gemenge verbrennt ganz ruhig und wird weifs. Man löst den erkalteten Rückstand in Wasser auf, macht die Auflösung vorsichtig durch Chlorwasserstoffsäure sauer, und versetzt sie mit einer Auflösung von Chlorbaryum. Aus der Menge der entstehenden schwefelsauren Baryterde berechnet man die Menge des Schwefels. — Die Zumischung von kohlen saurem Alkali ist nothwendig, damit sich kein Schwefel verflüchtigen kann; das Chlornatrium wird hinzugesetzt, um die Verbrennung minder heftig zu machen. Die Mengung geschieht so, dafs auf einen Theil des Gemenges aus Schwefel und Kohle 4 Theile kohlen saures Alkali, 7 bis 8 Theile salpetersaures Kali und 16 Theile Chlornatrium kommen.

Auf diese Weise bestimmt man sehr leicht die quantitative Zusammensetzung des Schiefspulvers. Die Menge des Salpeters findet man, wenn man eine gewogene Quantität davon mit Wasser behandelt; es wird dann die von dem Gemenge der Kohle und des Schwefels abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trockniß abgedampft. Um nun die Menge der Kohle zu bestimmen, trocknet man sorgfältig das Gemenge aus Kohle und Schwefel, welches bei der Behandlung mit Wasser ungelöst zurückgeblieben ist, und wägt es auf einem gewogenen Filtrum; hierauf nimmt man eine genau bestimmte Menge davon, und verfährt damit ganz auf die Weise, wie es vorhin angegeben ist. Einen andern Theil des Schiefspulvers mengt man mit einer gleichen Menge von kohlen saurem Kali, mit einer gleichen Menge von salpetersaurem Kali, und mit einer vierfachen Menge von Chlornatrium zusammen, und verfährt auf die beschriebene Weise.

Trennung der Kohle von den Metallen und besonders vom Eisen. — Die Untersuchung der Verbindungen von Kohle mit Metallen ist oft mit den grössten Schwierigkeiten verknüpft. Wir kennen nur sehr wenige solcher Verbindungen; die wichtigsten derselben

sind unstreitig die Verbindungen der Kohle mit dem Eisen, wovon die Kenntniss in technischer Hinsicht oft sehr wichtig werden kann. Durch Behandlung der kohlehaltigen Eisenarten mit verdünnten, nicht oxydirenden Säuren, z. B. mit Chlorwasserstoffsäure, erhält man dem Volum nach weniger Wasserstoffgas, als wenn man eine gleiche Menge von reinem Eisen mit Säuren behandelt; es verbindet sich im ersteren Falle ein Theil der Kohle mit Wasserstoff zu einem flüchtigen Oele, und es bleibt nach der Auflösung des Eisens lange nicht die ganze Menge der Kohle ungelöst zurück. Man könnte zwar die Menge der Kohle durch den Verlust finden, wenn man die Auflösung des kohlehaltigen Eisens in Chlorwasserstoffsäure mit Salpetersäure behandelte, um das Eisenoxydul in Eisenoxyd zu verwandeln, und aus der erhaltenen Menge des Eisenoxyds die des Eisens berechnete. Sollten in diesem Falle in der Auflösung des Eisenoxyds, oder in dem durch die Säure nicht gelösten Rückstande noch kleine Mengen von Manganoxydul, Talkerde, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Kieselsäure enthalten sein, so könnten diese in der Auflösung, oder bei der Analyse des an der Luft geglühten Rückstandes, nach Methoden quantitativ bestimmt werden, die im Vorhergehenden angegeben sind. Diese Stoffe sind als Mangan, Magnesium, Schwefel, Phosphor und Kiesel im kohlehaltigen Eisen enthalten.

Da aber die Menge der Kohle im Eisen gewöhnlich sehr gering ist, so wird die quantitative Bestimmung derselben auf diese Weise höchst unsicher. Man hat daher, um die Menge der Kohle unmittelbar zu finden, mehrere Methoden vorgeschlagen; die zweckmäfsigste ist die von Berzelius (dessen Lehrbuch, Uebersetzung von Wöhler, Bd. III. S. 457.), nach welcher man auf folgende Weise verfährt: Man schmilzt Chlorsilber zu einem Kuchen, und legt diesen in ein Gefäß mit Wasser, welches durch eine Glasplatte gegen den Zutritt der Luft geschützt

werden kann. Hierauf legt man das zur Untersuchung bestimmte gewogene Stück des kohlehaltigen Eisens auf das Chlorsilber. Das Chlorsilber wird durch das Eisen reducirt, welches sich dadurch in Eisenchlorür verwandelt und auflöst. Die Kohle bleibt auf dem zum Theil reducirten Silberkuchen liegen; sie kann leicht abgeschieden und auf einem gewogenen Filtrum gesammelt werden. Die Operation dauert lange Zeit, wenn das Stück Eisen dick ist. Man muß einen Ueberschuß von Chlorsilber, mehr als $5\frac{1}{2}$ Theile auf einen Theil Eisen, anwenden. Es ist hierbei nothwendig, den Zutritt der Luft abzuhalten, da durch Einwirkung derselben aus der Auflösung des Eisenchlorürs Eisenoxydhydrat abgeschieden und mit der Kohle gemengt werden kann. Wenn man einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zu dem Wasser setzt, so ist dies nicht zu befürchten, auch wird in diesem Falle die Operation beschleunigt; doch muß der Zusatz der Chlorwasserstoffsäure immer nur so gering sein, daß diese nicht auflösend auf das Eisen wirken kann. — Auf diese Weise können auch andere Metalle, außer Eisen, wenn dieselben nur das Silber aus dem Chlorsilber reduciren können, auf fremde Beimengungen untersucht werden, wobei diese leicht quantitativ bestimmt werden können.

Nach einer zweiten Methode von Berzelius behandelt man eine gewogene Menge des kohlehaltigen Eisens in einem solchen Apparate, wie S. 183. abgebildet worden ist, mit trockenem Chlorgas. Man bringt das Eisen zum Glühen, und sucht das entstehende Eisenchlorid aus der Kugel zu sublimiren; es bleibt die Kohle zurück und kann dem Gewichte nach bestimmt werden. Hierbei muß man vermeiden, daß neben dem Chlorgas etwas Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft über das glühende Eisen streicht, weil dadurch Kohle als Kohlenoxydgas oder Kohlensäuregas leicht verflüchtigt werden kann.

Da es indessen oft schwer ist, das Chlorgas ganz frei

davon zu erhalten, so kann man sich vielleicht mit größerem Vortheile des Broms bedienen; man müßte dann eine gewogene Menge des zu untersuchenden kohlehaltigen Eisens in ein Gefäß legen, mit Wasser übergießen und Brom hinzufügen. Es bildet sich hierdurch Eisenbromid, und die Kohle bleibt zurück; sie kann von der Auflösung abfiltrirt und auf einem gewogenen Filtern getrocknet werden. Es ist dann aber nothwendig, das Eisen zu pulvern oder wenigstens in kleinere Stücke zu zerschlagen. — Statt des Chlors oder des Broms kann man auch das Jod auf dieselbe Weise wie das Brom anwenden.

Eine andere Methode, die Berzelius vorschlägt, ist die, das kohlehaltige Eisen bis zum Glühen zu erhitzen, während man einen Strom von Sauerstoff langsam darüber leitet. Das Eisen verwandelt sich in Oxyd-Oxydul, und die Kohle in Kohlensäuregas, welches man vorsichtig durch Kalkwasser oder Barytwasser so lange strömen läßt, bis dies nicht mehr dadurch getrübt wird. Aus der Menge der erhaltenen kohlensauren Erden berechnet man dann die Menge der Kohle.

Berzelius hat noch eine vierte Methode vorgeschlagen, um die Kohle in einem kohlehaltigen Eisen zu bestimmen (Poggendorff's Annal., Bd. XXVII. S. 121.). Das Eisen wird, nachdem es, wenn es möglich ist, in Feilsphäne verwandelt worden ist, mit Wasser übergossen und dieses in kleinen Portionen mit Salpetersäure vermischt, welche rein von Chlorwasserstoffsäure und salpetrichter Säure sein muß. Die Verhältnisse zwischen Wasser und Salpetersäure sind gleichgültig; die Operation geht leichter, wenn die Menge des Wassers nicht zu groß ist. Das Gemenge erwärmt sich und kann ohne Schaden bis auf $+50^{\circ}$ steigen; die Lösung geht dabei desto rascher vor sich. Sobald die Säure gesättigt ist, beginnt die Lösung, wenn man auch das Umschütteln fortsetzt, bei fernerm Zusatze von Säure zu erkalten. Wenn

Lösung ziemlich concentrirt ist, gießt man sie ab, und behandelt den Rückstand aufs Neue mit einem Gemenge von Salpetersäure und Wasser. Man muß indessen die Eisenfeilspähne nicht zu lange, z. B. nicht 5 bis 6 Stunden, mit der gesättigten Lösung stehen lassen, denn so erhält man eine blaue zusammengebackene Masse, die ein neuer Zusatz von Säure nur langsam einwirkt. Die Säure färbt sich während der Operation trübe gelblich, und die Flüssigkeit, in welcher fein zertheilte Kohle ruht, wird, wenn diese sich abgesetzt hat, blafsgrau. Während der Operation entwickelt sich kein Gas. Es wird salpetersaures Ammoniak und salpetersaures Eisenoxydul gebildet, und die Kohle nebst fremden Legirungen, welche im Eisen enthalten sein könnten, so wie Kieselsäure, wenn das Eisen Kiesel enthält, bleiben zurück. Die Auflösung geht sehr schnell vor sich, wenn die Eisenfeilspähne stets umgerührt werden. Nachdem die Auflösung einmal bewerkstelligt ist, kann sie recht stark erhitzt werden, fast bis zur Siedhitze, ohne dafs sich Eisenoxyd bildet und Stickstoffoxydgas entwickelt wird. — Nach der Auflösung, nachdem die ungelösten Stoffe von ihr abgeseiht worden sind, wird darauf mit Salpetersäure getrieben, um das Eisenoxydul in Eisenoxyd zu verwandeln.

Berthier (*Annales des Mines*, 3me Série, T. III. 209.) hat aufser diesen Methoden noch eine andere angegeben, welche den Vortheil hat, dafs man durch sie den Kohlengehalt im Eisen auch dann noch mit Sicherheit bestimmen kann, wenn dasselbe Kiesel enthält; in dem Falle man, nach Berthier, den Kohlengehalt gering erhält, wenn man sich der Analyse mittelst Brom oder Jod bedient. Diese Methode besteht darin, dafs das Eisen durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt wird, so dafs man es beständig befeuchtet erhält, und dafs das gebildete Oxyd durch Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird, so dafs die Kohle und die gebildete Kieselsäure ungelöst

zurückbleiben. Wenn man mit nicht sehr großen Mengen in ziemlich großen Gefäßen arbeitet, so findet keine wahrnehmbare Temperaturerhöhung statt, und es ist keine Entwicklung von Wasserstoffgas zu bemerken, so daß das Eisen und der Kiesel sich nur auf Kosten der atmosphärischen Luft, und nicht auf Kosten des Wassers oxydiren. Die Erfahrung hat auch bewiesen, daß man nach dieser Methode die größte Menge von Kohle aus dem Eisen erhält.

Zu der Operation sind acht Tage nöthig, wenn man mit ungefähr 10 Grammen des kohlehaltigen Eisens arbeitet; sie ist indessen desto schneller beendet, je feiner das Eisen gepulvert worden ist. Wenn das Eisen sehr spröde ist, wie das weiße Gußeisen und der gehärtete Stahl, so stößt man es in einem Mörser von Gußeisen; man sieht es und reibt es in einem Agatmörser. Ist hingegen das Eisen mehr oder weniger geschmeidig, wie das graue Roheisen, so verwandelt man es in Feilspähne, wozu man sich indessen einer sehr harten und feinen Feile bedienen muß. Man legt dann ungefähr 10 Grammen der Eisenfeile in eine weite Abdampfschale von Porcellan, befeuchtet sie mit Wasser und läßt das Ganze ruhig stehen. Am andern Morgen findet man das Eisen mit einer großen Menge von Rost bedeckt; man befeuchtet es von neuem, zerreibt es, gießt Wasser hinzu, schlamm das gebildete Eisenoxyd ab, und läßt das nicht oxydirte Eisen sich oxydiren, indem man Sorge trägt es immer feucht zu erhalten. Wenn die Oxydation vollendet ist, so setzt man zu allen Flüssigkeiten und den Eisenoxydabsätzen Chlorwasserstoffsäure im Uebermaasse, dampft Alles beinahe bis zur Trockniß ab, behandelt den Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure und wäscht ihn aus. Es ist gut, denselben nach dem Trocknen beim Ausschluß der Luft zu erhitzen und dann zu wägen. Man glüht ihn darauf in einem kleinen Platintiegel beim Zutritt der Luft so lange, bis alle Kohle verbrannt ist, und wägt

Rückstand; man findet dann die Menge der Kohle nach dem Verlust. Der Rückstand ist Kieselsäure. Entfernt man diese Schuppen von Graphit, so kocht man sie mit einer Kalialösung, welche die Kieselsäure auflöst und Graphit ungelöst zurückläßt.

Eine sehr kleine Menge einer Säure beschleunigt die Oxydation des Eisens durch die Luft sehr; da indessen durch etwas Wasserstoffgas entwickelt wird, so entsteht ein kleiner Verlust an Kohle, und man muß sie nicht anwenden. Aber man kann zu dem Wasser, welches zum Anfeuchten des Eisens gebraucht wird, etwas Natrium setzen, wodurch die Oxydation ohne die gewöhnliche Wasserstoffgasentwicklung beschleunigt wird.

Bei der Bestimmung des Kohlengehalts des Eisens muß durchaus berücksichtigt werden, in welchem Zustande sich die Kohle im Eisen befindet. In den grauen Eisen des Roheisens ist, nach Karsten, ein Theil der Kohle chemisch mit dem Eisen zu Kohleneisen verbunden, ein anderer Theil der Kohle aber als reine krystalline Kohle (Graphit) mit dem Eisen nur mechanisch verbunden. Man glaubte früher, daß der Graphit eine chemische Verbindung von wenigem Eisen mit vieler Kohle sei, doch ist jetzt durch Karsten ausgemacht, daß er aus reiner Kohle besteht. Um nun die Menge des Graphits in einem Roheisen auszumitteln, löst man,

nach Karsten (dessen Handbuch der Eisenhüttenkunde, S. 370.), eine gewogene Menge von diesem in Salzsäure, zu welcher etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden ist, auf. Der Rückstand enthält dann krystallinische Kohle (Graphit) und eine extractivartige Kohlenverbindung, die von der Kohle des Roheisens herrührt; auch findet man darin noch Kieselsäure und einige Oxyde, deren Metalle mit dem Eisen verbunden waren. Man übergießt den Rückstand mit einer Auflösung von reinem Kali, wodurch die extractivartige Kohlenverbindung, und auch die Kieselsäure,

wenn diese vorhanden ist, aufgelöst wird; der Graphit wird hingegen nicht davon angegriffen. Nach dem Ansüßsen kann man den Rückstand noch mit Chlorwasserstoffsäure behandeln, um ihn vollkommen zu reinigen; er wird darauf ausgewaschen, getrocknet und gewogen. — Hat man nun durch Chlorsilber den ganzen Gehalt an Kohle in einem andern Theile des Eisens bestimmt, so braucht man nur die Menge des Graphits hiervon abzuziehen, um die Menge der Kohle zu erfahren, welche mit dem Eisen zu Kohleneisen chemisch verbunden war. Es ist hier indessen zu berücksichtigen, daß die durch Chlorsilber ausgeschiedene Kohle noch Kieselsäure und andere Substanzen enthalten kann, die quantitativ bestimmt und vom Gewichte der Kohle abgezogen werden müssen.

Da in den kohlehaltigen Eisenarten die andern Bestandtheile in noch kleinerer Menge, als die Kohle, enthalten sind, und da es auch oft von Wichtigkeit sein kann, die Menge derselben genau zu wissen, so ist es gut, zur Bestimmung eines jeden dieser Bestandtheile eine eigene Untersuchung zu unternehmen.

Der Gehalt an Schwefel ist, nach Karsten (dessen Eisenhüttenkunde, Th. I. S. 408.), auch bei dem rothbrüchigsten Eisen so unbedeutend, daß er, nach Oxydation des Eisens durch Königswasser, durch Auflösungen von Baryterdesalzen nicht mit Zuverlässigkeit ausgemittelt werden kann. Um daher den Gehalt an Schwefel zu bestimmen, ist es besser, das Eisen in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, und die ganze Schwefelmenge derselben als Schwefelwasserstoffgas zu verflüchtigen. Zu dieser Untersuchung kann man eine Quantität von 5 Grammen Eisen anwenden, welches bis zur Größe eines Hirsekorns zerstückt wird. Man löst es in einem solchen Apparate, wie S. 358. abgebildet ist, ohne Wärme dabei anzuwenden, langsam auf. In den Flaschen befindet sich eine metallische Auflösung, am besten Kupferchloridauflösung,

lösung. Die Zersetzung des Schwefelwasserstoffgases erfolgt bei sehr langsamer Entwicklung desselben schon in der ersten Flasche vollständig; es ist daher nicht nöthig, mehr als zwei Flaschen mit dem Apparate in Verbindung zu bringen. Es erfordern die Roheisenarten 10 bis 14 Tage, die Stahlarten 8 bis 10 Tage, und die Stabeisenarten 3 bis 4 Tage zur vollständigen Auflösung. Um das Schwefelwasserstoffgas, welches nach vollendeter Auflösung noch in der Entbindungsflasche enthalten sein könnte, vollständig von der metallischen Auflösung absorbiren zu lassen, vertreibt man es durch Kohlensäuregas auf die Weise, wie es S. 359. gezeigt worden ist, aus der Entbindungsflasche.

Um den Phosphorgehalt des kohlehaltigen Eisens zu bestimmen, löst man eine neue Menge desselben in Salpetersäure, und zwar in der Wärme, auf; es wird dadurch der Phosphor in Phosphorsäure verwandelt. Man kann zwar, statt in Salpetersäure, das Eisen in Königswasser auflösen, doch ist dies nicht so gut. Eine Quantität von 3 Grammen Eisen ist zu dieser Untersuchung hinreichend. Die Auflösung wird in einer Porcellanschale bis zur Trocknifs abgedampft, und in derselben so stark wie möglich erhitzt. Die trockene Masse mengt man in einem Platintiegel mit dem drei- bis vierfachen Gewicht an kohlensaurem Kali, und glüht sie hiermit. Die geglühte Masse wird nach dem Erkalten mit Wasser behandelt; hierin löst sich phosphorsaures Kali und das überschüssig zugesetzte kohlensaure Kali auf, während das Eisenoxyd ungelöst zurückbleibt und abfiltrirt wird. Enthält nun die zur Untersuchung angewandte Eisenart Schwefel, so befindet sich in der vom Eisenoxyde abfiltrirten Flüssigkeit auch schwefelsaures Alkali. Bei Gegenwart von Mangan enthält die Auflösung auch mangansaures Kali; dies wird indessen durch längere Digestion zersetzt, und es scheiden sich braune Flocken von Manganoxyd ab. Die filtrirte Auflösung wird mit Salpeter-

säure vorsichtig übersättigt, und kann zur Abscheidung von aufgelöster Kieselsäure, wenn Kiesel in dem Eisen enthalten war, bis zur Trockniss abgedampft werden. Die trockene Masse wird mit Salpetersäure befeuchtet und nach einiger Zeit mit Wasser übergossen, wovon die Kieselsäure ungelöst bleibt. Die Auflösung versetzt man mit Ammoniak, wodurch, bei Gegenwart von Aluminium im Eisen, basisch phosphorsaure Thonerde gefällt wird. Die alkalische Flüssigkeit macht man hierauf durch Essigsäure sehr schwach sauer, und fällt die Phosphorsäure durch eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd. Das entstandene phosphorsaure Bleioxyd wird auf die Weise behandelt, wie es S. 401. gezeigt worden ist. Man muß hierbei darauf Rücksicht nehmen, daß bei Gegenwart von Schwefel in dem zur Untersuchung angewandten Eisen, neben dem phosphorsauren Bleioxyde, auch schwefelsaures Bleioxyd gefällt werden kann. Da man aber in diesem Falle schon durch einen andern Versuch die Menge des Schwefels bestimmt hat, so kann man leicht berechnen, wie viel schwefelsaures Bleioxyd hierbei gefällt wird, und diese Menge von der des erhaltenen phosphorsauren Bleioxyds abziehen. Bestimmt man daher die Menge des Bleioxyds, so weiß man, wie viel davon mit Schwefelsäure, und wie viel mit Phosphorsäure verbunden war.

Diese Methode, den geringen Gehalt an Phosphor im Eisen, oder vielmehr von Phosphorsäure in der salpetersauren Auflösung aufzufinden, ist der vorzuziehen, nach welcher die Auflösung mit Ammoniak übersättigt, und die Phosphorsäure durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak getrennt wird; hierbei kann man einen sehr geringen Gehalt an Phosphorsäure sehr leicht übersehen, wenn man das Ganze nicht hinlängliche Zeit mit dem Schwefelwasserstoff-Ammoniak hat digeriren lassen.

Sollte Chrom in dem zur Untersuchung angewandten kohlehaltigen Eisen enthalten sein, so kann die Menge desselben auf eine ähnliche Weise, wie die des Phos-

ers, bestimmt werden. Durch Glühen mit kohlensaurem Kali wird chromsaures Kali gebildet, das sich, wie phosphorsaures Kali, im Wasser auflöst. Die fernere Behandlung ist die nämliche; man erhält chromsaures Bleioxyd und, wenn Phosphor zugleich zugegen ist, phosphorsaures Bleioxyd, das durch chromsaures Bleioxyd gelblich färbt ist. Nach dem Wägen behandelt man den Niederschlag mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol, wodurch phosphorsaures Bleioxyd und Chlorblei ungelöst bleiben, während Chromoxyd aber aufgelöst wird; es wird dieser abfiltrirten Flüssigkeit, nach Verdampfung des Alkohols durch Ammoniak, gefällt.

Sollte das Eisen Vanadin enthalten, so schmilzt man nach Sefström (Poggendorff's Annalen, Bd. XXI. 7.), im zertheilten Zustande mit Salpeter, und behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser, welches vanadinsaures Kali auflöst. Man fällt, nachdem die Flüssigkeit neutralisirt worden ist, die Vanadinsäure durch essigsaures oder salpetersaures Bleioxyd, bringt den Niederschlag auf ein Filtrum und süßt ihn aus. Er enthält gewöhnlich noch Phosphorsäure, auch Thonerde und Zirkonerde. Man übergießt ihn mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, setzt etwas Alkohol hinzu, und stellt die Gemenge auf einige Stunden in eine Temperatur, die bis zum Sieden geht. Die blaue Lösung von chlorwasserstoffsauerm Vanadinoxid und den übrigen Substanzen wird abgedunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Salpetersäure versetzt, um das Vanadinoxid in Vanadinsäure zu verwandeln, die man mit kohlensaurem Kali sättigt; man dampft die Auflösung ab, und glüht die Masse in einem Platintiegel, bis sie geschmolzen ist. Man löst sie in möglichst wenigem Wasser, und fügt ein Stück Chlorwasserstoff-Ammoniak in die Auflösung. Während dies sich löst, bildet sich vanadinsaures Ammoniak, welches niederfällt. Man bringt es auf ein Filtrum, wäscht es, zur Entfernung der Phosphorsäure,

mit einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak, und nimmt dasselbe durch Weingeist fort. Das vanadinsaure Ammoniak wird durch Glühen in Vanadinsäure verwandelt, deren Gewicht bestimmt wird.

Der Gehalt an Kiesel im Eisen muß theils als Kieselsäure in dem Rückstande bei der Auflösung, theils in der sauren Auflösung selbst aufgesucht werden.

Ein Gehalt von Titan, der, wenn er vorkommen sollte, nur höchst gering sein wird, da sich das Titan nicht mit dem Eisen zu legiren scheint, kann auf keine andere Weise abgeschieden werden, als wenn man die salpetersaure Auflösung so behandelt, wie es S. 251. angegeben ist.

Um den Mangangehalt in den Eisenarten zu bestimmen, verfährt man mit der Auflösung des Eisens auf die Weise, wie es S. 78. gezeigt worden ist. Es ist bei der so sehr überwiegenden Menge des Eisenoxyds in der Auflösung nicht schwierig, selbst einen kleinen Mangangehalt genau zu bestimmen. — Auf ähnliche Weise wird die Talkerde im Eisen bestimmt, welche als Magnesium darin enthalten ist.

Bestimmung des Kohlenoxyds. — Von den Oxyden der Kohle hat man das Kohlenoxyd nur selten zu bestimmen. Die quantitative Bestimmung desselben geschieht auf die Weise, daß man es durch Detonation mit Sauerstoffgas in Kohlensäuregas verwandelt, und aus dem Volum, oder aus dem Gewichte dieses Gases, die Menge des Kohlenoxydgases berechnet. Hat man das Volum einer hinreichenden Quantität des zur Untersuchung angewandten Kohlenoxydgases über Quecksilber in einer graduirten Röhre, in welcher eine Verpuffung durch den elektrischen Funken geschehen kann, genau bestimmt, so bringt man, dem Volum nach, etwas mehr als halb so viel Sauerstoffgas hinzu, und leitet durch das Gasgemenge einen elektrischen Funken. War das Kohlenoxydgas sehr rein, so giebt ein Volum Kohlenoxydgas

ein Volum Kohlensäuregas. War daher genau zu einem Volum Kohlenoxydgas ein halbes Volum Sauerstoffgas gesetzt worden, so beträgt das Volum des Gases nach der Detonation ein Volum. Um aber mit größserer Genauigkeit die Menge des entstandenen Kohlensäuregases zu erfahren, bestimmt man nach der Detonation zuerst das Volum des Gases; hierauf befestigt man eine kleine Stange von Kalihydrat, das sehr schwach benetzt worden ist, an einen dünnen eisernen Draht, wozu man gewöhnlich feinen geglühten eisernen Klaviersaitendraht nimmt, und bringt sie durch das Quecksilber in das Gas. Das Kohlensäuregas wird vom Kali absorbirt; in dem Maasse, daß hierdurch das Quecksilber höher in die Röhre steigt, schiebt man auch den Draht mit dem Kali höher in die Röhre, so daß dies sich immer über der Quecksilberfläche befindet. Wenn keine Absorption mehr stattfindet, zieht man das Kali durch den Draht heraus, und bestimmt genau das Volum des übriggebliebenen Gases. Auf diese Weise findet man genau das Volum des Kohlensäuregases, wodurch man leicht die Menge des Kohlenoxydgases bestimmen kann. Das übriggebliebene Gas besteht, wenn das untersuchte Kohlenoxydgas rein war, aus Sauerstoffgas, das immer in einem Ueberschusse hinzugesetzt werden muß. Was übrigens die Vorsichtsmaassregeln betrifft, die bei diesem Versuche nicht vernachlässigt werden müssen, so sind es die, welche überhaupt bei der quantitativen Bestimmung der Gasarten beobachtet werden müssen, und welche in dem 53sten Abschnitt dieser Abtheilung, wo von der Analyse der meisten Gasarten die Rede sein wird, umständlich werden angegeben werden.

Bestimmung der Oxalsäure. — Die quantitative Bestimmung der zweiten Oxydationsstufe der Kohle, der Oxalsäure, geschieht am besten auf die Weise, daß man sie durch eine Kalkerdeauflösung als oxalsaure Kalkerde fällt. Ist daher die Oxalsäure in einer Flüssigkeit

aufgelöst, so sättigt man die Auflösung so genau wie möglich durch Ammoniak und verdünnt sie mit Wasser. Hierauf setzt man zu derselben die Auflösung eines neutralen Kalkerdesalzes, wozu sich in den meisten Fällen eine Auflösung von Chlorcalcium am besten eignet; die entstandene oxalsaure Kalkerde wird ausgestüfst. Man könnte wohl aus dem Gewichte derselben das der Oxalsäure berechnen; da es aber schwer hält, durch Trocknen das Wasser der oxalsauren Kalkerde vollständig zu vertreiben, und da es sehr unsicher ist, sie mit ihrem Wassergehalte zu bestimmen, so ist es am besten, die oxalsaure Kalkerde durch Glühen in kohlensaure Kalkerde zu verwandeln, und aus dem Gewichte derselben das der Oxalsäure zu bestimmen. Die Verwandlung der oxalsauren Kalkerde in kohlensaure geschieht auf die Weise, wie es S. 20. angegeben worden ist. — Man muß bei der Fällung der oxalsauren Kalkerde darauf sehen, daß die Flüssigkeit nicht freies Ammoniak enthält, weil dann nach einiger Zeit beim Zutritt der Luft, außer der oxalsauren Kalkerde, auch noch kohlensaure Kalkerde gefällt wird.

Die Bestimmung der Oxalsäure in den im Wasser auflöslichen oxalsauren Salzen geschieht auf dieselbe Weise. Hat man ein neutrales oxalsaures Salz zu untersuchen, so wird es bloß in Wasser aufgelöst und durch die Auflösung eines neutralen Kalkerdesalzes gefällt. Hat man ein saures Salz, so wird die Auflösung desselben vorher mit Ammoniak genau gesättigt.

Da die neutralen oxalsauren Salze des Kali's und Natrons, so wie die der Baryterde, Strontianerde und selbst auch der Kalkerde, durch Glühen in neutrale kohlensaure Salze verwandelt werden, so kann man die Menge der Oxalsäure darin sehr leicht erfahren; man braucht nur eine gewogene Quantität davon zu glühen, und die Menge des entstandenen kohlensauren Salzes zu bestimmen, woraus sich dann die Menge der Oxalsäure und die des Krystallisationswassers leicht berechnen läßt. — Andere oxal-

saure Salze können auf diese Weise nicht untersucht werden. Einige von ihnen entwickeln beim Glühen ein Gemenge von Kohlensäure- und Kohlenoxydgas, indem die Base des Salzes rein zurückbleibt, andere geben nur Kohlensäuregas, indem die Base reducirt und als Metall zurückbleibt; doch sind diese Zersetzungen nicht so vollständig, daß man durch die Menge des erhaltenen Kohlensäuregases genau die der Oxalsäure bestimmen kann.

Enthält eine unlösliche oder schwerlösliche oxalsaure Verbindung Wasser, und will man die Menge der Oxalsäure unmittelbar bestimmen, so kann man in den meisten Fällen das oxalsaure Salz dadurch zerlegen, daß man es hinlängliche Zeit mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali kocht. Wenn die Base mit der Kohlensäure eine unlösliche Verbindung bildet, so bleibt diese ungelöst zurück, während die Oxalsäure sich mit Kali verbindet und auflöst. Die Auflösung wird genau durch Chlorwasserstoffsäure gesättigt, und die Oxalsäure durch die Auflösung eines neutralen Kalkerdesalzes gefällt.

Da die Oxalsäure in allen oxalsauren Salzen durch concentrirte Schwefelsäure in ein Gemenge von gleichen Volumen von Kohlenoxydgas und Kohlensäuregas zerlegt wird, so kann man hierauf eine Methode gründen, jene Säure in allen ihren Verbindungen genau zu bestimmen. Man legt eine gewogene Menge der oxalsauren Verbindung in ein kleines Kölbchen, oder in ein kleines Reagensglas, das mit einem Korke luftdicht verschlossen wird, durch welchen eine gebogene feine Röhre (Thermometerröhre) geht. Man übergießt die oxalsaure Verbindung mit einem Ueberschusse von concentrirter Schwefelsäure, verschließt sie sogleich mit dem Korke, und bringt die Gasableitungsröhre unter einen graduirten Cylinder, welcher mit Quecksilber angefüllt ist. Man erhitzt darauf das Glas, erst langsam, damit während der begonnenen Gasentwicklung die schäumende Flüssigkeit nicht in die Röhre steigt, darauf stärker, damit etwas Schwefelsäure anfängt sich zu verflüchtigen und durch

die Röhre in den graduirten Cylinder steigt. Sodann läßt man das Ganze vollständig erkalten, wodurch allmählig Quecksilber anfängt durch die Röhre in das Glas zu steigen, und nach dem gänzlichen Erkalten (welches man sehr beschleunigen kann, wenn man das Kölbchen von außen mit etwas Aether benetzt) ist der ganze Raum des Glases und der Röhre entweder vollständig mit Quecksilber und der rückständigen Schwefelsäure angefüllt, oder es sind einige unbedeutende Blasen Gas durch die Dämpfe der Schwefelsäure nicht vollständig in den graduirten Cylinder übergetrieben worden und zurückgeblieben.

In dem graduirten Cylinder bestimmt man die Menge des Kohlensäuregases auf eine Weise, wie es weiter unten, bei der Bestimmung der Kohlensäure, wird gezeigt werden. Aus dem Gehalte der Kohlensäure berechnet man den der Oxalsäure nach den Tabellen.

Man kann annehmen, daß, wenn man das Volum des Kohlensäuregases bestimmt, dasselbe trocken ist, indem die Feuchtigkeit wohl durch die Schwefelsäure ganz absorbirt wird.

Bestimmung der Kohlensäure. — Die Bestimmung der dritten Oxydationsstufe der Kohle, der Kohlensäure, kommt sehr häufig vor; sie geschieht auf verschiedene Weise. Hat man Kohlensäure im gasförmigen Zustande, und will man die Menge derselben bestimmen, so mißt man zuerst in einer graduirten Glasröhre das Volum derselben genau über Quecksilber; hierauf befestigt man eine kleine Stange von Kalihydrat, die schwach befeuchtet worden ist, an einen geglühten Klaviersaitendraht von Eisen, und bringt sie durch das Quecksilber in die Röhre. Die Kohlensäure wird von dem Kali sehr langsam absorbirt; wenn keine Absorption nach 24 Stunden mehr statt findet, zieht man den Draht mit dem Kali aus der Röhre, und bestimmt genau das Volum des nicht absorbirten Gases, wodurch sich das des Kohlensäuregases ergibt. Aus dem Volum des absorbirten Kohlen-

säuregases bestimmt man das Gewicht desselben nach Methoden, welche im letzten Abschnitte dieses Werkes werden angegeben werden.

Ist hingegen das Kohlensäuregas in einer großen, nicht graduirten Glasglocke über Quecksilber enthalten, so legt man etwas Kalihydrat in ein kleines Gläschen, überbindet dies mit Handschuhleder, und schiebt es, wenn es genau gewogen worden ist, an einem geglühten eisernen Klaviersaitendraht befestigt, durch das Quecksilber in die Glocke. Es wird die Kohlensäure langsam absorbirt; wenn nach längerer Zeit die Absorption aufgehört hat, zieht man das Gläschen mit dem Drahte aus der Glocke, reinigt es von den anhängenden Quecksilberkügelchen, und wägt es. Die Gewichtszunahme zeigt die Menge der absorbirten Kohlensäure an. — Es versteht sich, daß bei Anwendung dieser Methoden das Kohlensäuregas nicht mit solchen Gasarten gemengt sein darf, welche von dem Kalihydrat auch absorbirt werden.

Wenn die Kohlensäure in festen Substanzen enthalten ist, so richtet sich die quantitative Bestimmung derselben gewöhnlich darnach, ob sie sich durch Glühen leicht von den mit ihr verbundenen Basen trennen läßt oder nicht. Die meisten Verbindungen der Kohlensäure sind von der Art, daß sie beim Glühen über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge die Kohlensäure vollständig verlieren. Es läßt sich daher in solchen Verbindungen die Menge der Kohlensäure sehr genau durch den Glühverlust bestimmen, wenn nicht außer der Kohlensäure zugleich noch andere flüchtige Bestandtheile zugegen sind. In den Verbindungen der Kohlensäure mit allen eigentlichen Metalloxyden, so wie auch in denen mit der Talkerde, kann auf diese Weise der Gehalt an Kohlensäure bestimmt werden; es bleibt dann das Metalloxyd oder die Talkerde rein zurück. Wenn das Metalloxyd sehr leicht reducirbar ist, wie z. B. Bleioxyd, Cadmiumoxyd u. s. w., so geschieht das Glühen in einem gewo-

genen kleinen Porcellantiegel; ist dies hingegen nicht der Fall, so nimmt man dazu einen Platintiegel.

Einige kohlen saure Verbindungen, die zwar beim Glühen ihren Gehalt an Kohlensäure leicht verlieren, deren Metalloxyde aber während dessen durch den Zutritt der Luft höher oxydirt werden, wie z. B. kohlen saures Eisenoxydul, kohlen saures Mangan oxydul und kohlen saures Kobaltoxyd, müssen auf eine andere Weise untersucht werden. Man kann sie in der Atmosphäre einer Gasart glühen, in welcher die Metalloxyde sich nicht höher oxydiren können. Hierzu eignen sich von den Gasarten, die man sich leicht verschaffen kann, nur Stickstoffgas und Kohlensäuregas, da die andern auf die Metalloxyde einwirken, und sie entweder reduciren, oder andere Verbindungen mit ihnen bilden. Da es mit Umständen verknüpft ist, einen Strom von Stickstoffgas über die gewogene Verbindung, während sie geglüht wird, zu leiten, so bedient man sich des Kohlensäuregases dazu, obgleich in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas die Kohlensäure durch Glühen schwerer aus ihren Verbindungen ausgetrieben wird, als in der Atmosphäre einer jeden andern Gasart.

Es wird zu dieser Operation ein Apparat angewandt, wie er S. 116. abgebildet ist. Die zu untersuchende Verbindung wägt man in der Glaskugel g, und verbindet sie mit einer Entbindungsflasche. In dieser wird ein Strom von Kohlensäuregas, aus Kreide und verdünnter Salpetersäure, oder auch aus verdünnter Schwefelsäure, entwickelt; um dieses Gas zu trocknen, leitet man es durch eine Röhre, in welcher sich Chlorcalcium befindet. Wenn der ganze Apparat sich mit Kohlensäuregas angefüllt hat, bringt man nach und nach die Kugel durch eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge zum Glühen, und hält mit dem Glühen ziemlich lange an. Während des Erhaltens läßt man noch das Kohlensäuregas über die Verbindung streichen, und wägt sie dann in der Glaskugel.

Der Gewichtsverlust, der durch das Glühen entstanden ist, zeigt den Gehalt an Kohlensäure in der zur Untersuchung angewandten Verbindung an. Es ist nothwendig, nach dem Wägen die Glaskugel noch einmal mit dem Apparate zu verbinden und von Neuem zu glühen, um zu sehen, ob die Kohlensäure vollständig ausgetrieben ist, oder ob noch ein zweiter Gewichtsverlust entsteht. Endlich muß man die geglühte Verbindung mit etwas Wasser, und darauf mit Chlorwasserstoffsäure übergießen, um zu sehen, ob auch hierdurch keine Entwicklung von Kohlensäuregas mehr entsteht. — Walmstedt (Schweigger's Jahrbuch, Bd. XXXV. S. 400.) hat sich zuerst dieser Methode bedient. — Auf dieselbe Weise verfährt man, wenn neben den genannten Oxyden noch andere Basen mit Kohlensäure verbunden sind, was am häufigsten statt findet, da sie selten allein mit Kohlensäure verbunden vorkommen. Nur wenn kohlensaure Kalkerde zugleich einen Bestandtheil der zu untersuchenden Verbindung ausmacht, darf diese Methode nicht angewandt werden, da durch Glühen mit der Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge die kohlensaure Kalkerde ihre Kohlensäure nicht verliert.

Enthält eine kohlensaure Verbindung, die ihren Gehalt an Kohlensäure durch's Glühen leicht verliert, zugleich noch Wasser, so muß nothwendig die Quantität desselben mit bestimmt werden. Man muß zu dem Ende die kohlensaure Verbindung in einer kleinen Retorte, welche zuerst leer, und dann mit der zu untersuchenden Verbindung gewogen worden ist, glühen, das entweichende Wasser auffangen und wägen. Wenn man die Menge desselben von dem ganzen Gewichtsverlust, den die kohlensaure Verbindung durch's Glühen erlitten hat, abzieht, so ergibt sich die Menge der Kohlensäure in der Verbindung.

Man verfährt hierbei am besten auf folgende Weise: Man bläst zuerst an eine Glasröhre, die von starkem Glase

sein muß, eine Glaskugel, so daß daraus ein kleiner Kolben entsteht, der beistehende Figur *a* hat. Wenn man das Gewicht desselben bestimmt hat, legt man so viel von der kohlensauren Verbindung in die Kugel, wie man zur Untersuchung anwenden will; hierauf wägt man das Ganze, und erfährt dadurch die Menge der Verbindung, die zum Versuche angewandt wird. Man zieht nun die Röhre des Glaskolbens, ungefähr einen halben Zoll von der Kugel, zu einer Spitze aus, und biegt sie zugleich, so daß dadurch die Form einer kleinen Retorte entsteht, wie die unten stehende Figur *a* zeigt. Diese wird darauf wieder gewogen, und



dann durch eine Cautschuckröhre mit einer kleinen Vorlage *b* in Verbindung gesetzt; die Spitze der Vorlage *b* geht in eine kleine Glasröhre *c*, welche mit Chlorcalcium gefüllt ist. Die Vorlage *b* und die Röhre *c* werden mit der Cautschuckröhre vor dem Versuche gewogen. Wenn der Apparat zusammengestellt ist, erhitzt man die Kugel *a* längere Zeit hindurch durch eine Spirituslampe. Der größte Theil des entweichenden Wassers sammelt sich in der Vorlage *b*; ein Theil davon wird als Dampf weiter geführt und durch das Chlorcalcium der Röhre *c* vollständig absorbiert. Wenn die Glaskugel *a* von sehr starkem Glase ist, so kann man eine solche Hitze geben, daß die Kohlensäure vollständig ausgetrieben wird. Nach dem Erkalten schneidet man die Spitze der Retorte bei *d* ab, weil ein Wassertropfen an dem Ende der Spitze hän-

gen bleibt, und wägt die Vorlage *b* mit der Röhre *c* und der Spitze, doch wartet man so lange damit, bis das schwerere Kohlensäuregas durch atmosphärische Luft verdrängt worden ist. Hierauf trocknet man die Spitze und wägt sie allein. Die Gewichtszunahme, welche die Vorlage *b* und die Röhre *c* erhalten haben, besteht, nach Abzug des Gewichtes der getrockneten Spitze, aus Wasser. Man wägt nun noch die Retorte *a*, und rechnet das Gewicht der Spitze hinzu. Durch den Gewichtsverlust erfährt man die Menge des Wassers und der Kohlensäure gemeinschaftlich. Da nun die Menge des erhaltenen Wassers bekannt ist, so ergibt sich dadurch die Menge der Kohlensäure von selbst.

Da aus wasserhaltigen kohlensauren Verbindungen das Wasser leichter als die Kohlensäure durch eine nicht sehr bedeutende Hitze vollständig ausgetrieben wird, und da oft durch eine sehr starke Hitze die Kohlensäure doch nicht vollständig verjagt wird, so ist es besser, auf die so eben beschriebene Weise die Menge des Wassers allein zu bestimmen. Um dann die gemeinschaftliche Menge des Wassers und der Kohlensäure zu erfahren, glüht man eine gewogene Quantität der Verbindung im Platintiegel. Man kann auch die Menge der Kohlensäure für sich allein bestimmen; dies geschieht dann auf die Weise, wie es gleich weiter unten wird beschrieben werden.

In den Verbindungen der Kohlensäure mit den feuerbeständigen Alkalien, so wie mit der Baryterde, der Strontianerde, und selbst auch mit der Kalkerde, kann die Kohlensäure nicht durch Glühen verjagt werden; denn auch die kohlensaure Kalkerde verliert ihren Kohlensäuregehalt durch starkes Glühen im Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge nicht vollständig. Um in diesen Verbindungen den Gehalt an Kohlensäure zu bestimmen, treibt man die Kohlensäure durch andere stärkere Säuren aus; eine Methode, welche auch bei allen übrigen kohlensauren Verbindungen anwendbar ist.

Man verfährt hierbei auf verschiedene Weise. Hat man in einer festen kohlen sauren Verbindung die Menge der Kohlensäure zu bestimmen, so bringt man eine gewogene Menge davon in eine mit Quecksilber gefüllte Glasröhre, welche über Quecksilber steht. Hat man die kohlen saure Verbindung im pulverförmigen Zustande, so wickelt man eine gewogene Menge davon in feines Filtrirpapier fest ein, und bringt sie ebenfalls in den mit Quecksilber gefüllten graduirten Cylinder. Man bringt darauf in den Cylinder eine flüssige Säure, welche die Kohlensäure sogleich aus der Verbindung austreibt. Man wählt in den meisten Fällen dazu Chlorwasserstoffsäure von mäßiger Stärke, und wendet davon eine überschüssige Menge an. Man gießt die Säure in ein kleines Reagensglas, das man ganz damit anfüllt, und das man mit dem Daumen verschließen kann. So verschlossen bringt man es in das Quecksilber unter dem Cylinder, und läßt die Säure in denselben treten. In der Säure hat man vorher etwas kohlen saures Natron aufgelöst, um sie mit Kohlensäure zu sättigen, damit sie nichts von der Kohlensäure der zu untersuchenden Verbindung absorbiren kann. — Wenn die Säure die Verbindung vollständig zersetzt hat, und das entstandene Kohlensäuregas sich nicht vermehrt, bestimmt man das Volum desselben nach Vorschriften, die im letzten Abschnitte dieses Werkes werden angegeben werden.

Eine zweite Methode, die Kohlensäure in ihren Verbindungen zu bestimmen, ist, daß man eine gewogene Menge derselben durch eine gewogene Menge einer Säure zersetzt, und nach vollständiger Zersetzung die entwichene Kohlensäure durch den Gewichtsverlust findet.

Um die quantitative Bestimmung der Kohlensäure auf diese Weise zu bewerkstelligen, braucht man nur auf einer Wage, welche bei einer etwas starken Belastung noch für kleine Gewichtsmengen empfindlich ist, in irgend einem Glase eine hinreichende Menge der Säure abzuwägen, die
zur

zur Zersetzung angewandt werden soll, und eine gewogene Menge der kohlensauen Verbindung hineinzubringen. Wenn man Sorge getragen hat, dafs durch ein concaves Glas, welches über das Gefäfs gelegt worden ist, Nichts durch's Versprützen hat verloren gehen können, so giebt nach vollständiger Zersetzung der Gewichtsunterschied die Menge der Kohlensäure an.

Es ist dies indessen keine Methode, die ein sehr genaues Resultat geben kann. Da es oft sehr lange dauert, bis die Zersetzung vollständig bewirkt worden ist, so kann sich leicht etwas von der zur Zersetzung angewandten Säure verflüchtigen; oder wenn diese schwer flüchtig, aber in einem verdünnten Zustande ist, so kann etwas vom Wasser derselben verdunsten. Einen noch gröfseren Verlust erhält man auf diese Weise, wenn man eine gelinde Wärme anwenden muß, um die Zersetzung zu bewirken, wie dies manchmal der Fall ist. Man wendet daher diese Methode vorzüglich nur dann an, wenn man die Kohlensäure in einer Auflösung bestimmen will. Man tarirt diese, so wie die anzuwendende Säure, gießt alsdann eine der Flüssigkeiten vorsichtig zur andern, und bestimmt durch den Gewichtsverlust, doch erst nach längerer Zeit, die Menge der Kohlensäure. Zur Bestimmung der Kohlensäure zu technischen Zwecken ist diese Methode oft recht zweckmäfsig.

Um allen Verlust bei wissenschaftlichen Untersuchungen bei Bestimmung der Kohlensäure ganz zu vermeiden, richtet man den Versuch auf folgende Weise ein: Man legt in eine Flasche *a*, die eine ziemlich weite Mündung hat, aber mit einem Korke verschlossen werden kann, eine abgewogene Menge



der zur Untersuchung bestimmten kohlensauen Verbindung, und bringt dann zugleich durch die Mündung ein kleines Gefäfs *b* mit einer zur Zersetzung der Substanz

hinreichenden Menge von Chlorwasserstoffsäure, oder andern Säure, welche aber noch nicht mit kohlensauren Verbindung in Berührung kommen da geschieht am besten dadurch, daß man ein Stiel-
Barometerröhre, die einen weiten Durchmesser an einem Ende zugeschmolzen ist, mit der Säure und das Ganze an die eine Wand der Flasche anbringt. Die Flasche wird darauf mit einem Kork verschlossen durch welchen eine Gasentbindungsröhre geht; die Entbindungsröhre ist durch eine Cautschuckröhre mit einer kleinen Röhre *d*, die mit Chlorkalium verbunden. Es wird nun das Ganze auf einen Tisch gestellt, der bei einer ziemlich großen Belastung noch eine kleine Gewichte empfindlich ist, gewogen, oder nur tarirt. Ist dies geschehen, so bewegt man die Flasche *a*, um das kleine Gefäß *b*, in welchem die Säure enthalten ist, umzuwerfen. Die Säure kommt in Berührung mit der kohlensauren Verbindung in Berührung und bewirkt die Zersetzung derselben. Alles Wasser, das durch die Zersetzung oder Verdampfung in anderen Apparaten gehen könnte, wird durch das Chlorkalium in der Röhre *d* absorbirt. Wird die kohlensaure Verbindung schwer, und nur durch Mitwirkung von Wärme zersetzt, so kann man auch die Flasche *a* erwärmen, ohne einen großen Verlust befürchten zu dürfen. Ist die Zersetzung vollständig erfolgt, so nimmt man vorsichtig auf den Kork ab, damit das Kohlensäuregas, welches in der Flasche *a* enthalten ist, sich mit atmosphärischer Luft mengen und durch diese ausgetrieben werde. Man verschließt dann wieder die Flasche und wiegt sie noch erst am andern Tage, das Gewicht derselben vor und nach dem Gewichtsverlust giebt die Menge der entwichenen Kohlensäure an.

Fritzsche (Poggendorff's Annalen, Bd. 3, S. 304.) hat sich zur Bestimmung der Kohlensäure in andern zweckmäßigen Apparates bedient, der be-

iner wirklichen Gröfse abgezeichnet ist, und des-
 ie vollständige Beschreibung unnütz macht. Die
 e Schlinge mit dem Haken ist von Platindräht,



und dient dazu, den Ap-
 parat unmittelbar an den
 Balken der Waage zu hän-
 gen, wodurch die Waa-
 ge weniger belastet wird.
 Man wägt zuerst den Ap-
 parat ganz leer, bringt
 nachher die zu untersu-

Verbindung (ist sie pulverförmig, vermittelt ei-
 nen Platinlöffels) in die eine Kugel, und wägt

Nun gießt man mittelst eines langen Trich-
 sichtig die Säure in die andere Kugel, füllt beide
 nachdem man sie vorher durch etwas Baumwolle
 Kugeln abgesperrt hat, mit kleinen Stückchen
 cium, legt obenauf wieder etwas Baumwolle, und
 an die mit kleinen Glasröhren versehene Korke
 tzt wägt man den ganzen Apparat, der in diesem
 Zustande höchstens 25 Grammen wiegt, und läßt
 vorsichtig die Säure zu der kohlensauren Verbind-
 eisen. Ist die Entwicklung der Kohlensäure be-
 o erwärmt man die Flüssigkeit, um die zurück-
 e Kohlensäure vollends auszutreiben, läßt den
 wieder ziemlich erkalten, und zieht, nachdem
 der einen Röhre eine zweite Chlorcalcium-Röhre
 ndung gebracht hat, durch die andere Röhre mit
 Lippen die noch im Apparate befindliche Koh-
 heraus. Der Gewichtsverlust bei abermaliger
 giebt selbst bei sehr kleinen Mengen die Quan-
 entwichenen Kohlensäure genau an.

der Zersetzung der kohlensauren Verbindungen
 uren ist zu bemerken, daß einige derselben sich
 andere hingegen weit schwerer zerlegen lassen.
 werden erst im gepulverten Zustande durch Säu-

ren, welche nicht zu concentrirt, sondern etwas verdünnt sein müssen, bei gelinder Erwärmung leicht und vollständig zersetzt. Zu diesen Verbindungen gehören besonders einige von denen, die in der Natur vorkommen, wie das kohlensaure Eisenoxydul (Spatheisenstein) und die Verbindung der kohlensauren Talkerde mit der kohlensauren Kalkerde (Bitterspath).

Will man eine Menge von Kohlensäure bestimmen, wenn dieselbe in einer Flüssigkeit aufgelöst ist, so geschieht dies mittelst Fällung der Flüssigkeit durch die Auflösung eines Kalkerdesalzes als kohlensaure Kalkerde, oder besser durch die Auflösung eines Baryterdesalzes als kohlensaure Baryterde. Es kann dies geschehen, sowohl wenn die Kohlensäure in der Flüssigkeit aufgelöst ist, als auch, wenn dieselbe an Alkalien gebunden ist, und mit diesen einfach, anderthalbfach oder zweifach kohlensaure Salze bildet. Man setzt zu der Auflösung eine Auflösung von Chlorcalcium oder Chlorbaryum, und dann noch freies Ammoniak, wenn freie Kohlensäure, oder anderthalbfach, oder zweifach kohlensaure alkalische Salze darin enthalten sind; der Zusatz von Ammoniak ist unnöthig, wenn man bestimmt weiß, daß die Auflösung nur einfach kohlensaure Salze enthält. Hat man Ammoniak zu der Flüssigkeit setzen müssen, so muß die Fällung in einer Flasche geschehen, welche luftdicht verschlossen werden kann. Nachdem der Niederschlag sich vollständig ausgeschieden hat, was erst nach mehreren Stunden der Fall ist, gießt man zuerst die klare Flüssigkeit durch's Filtrum, übergießt den Niederschlag mit warmem Wasser, und läßt ihn, nachdem man ihn damit geschüttelt hat, wiederum sich absetzen. Wenn man dies einige Male wiederholt hat, bringt man ihn auf's Filtrum. Der Trichter muß während des Filtrirens gegen den Zutritt der Luft geschützt werden, damit sich durch den Kohlensäuregehalt derselben nicht die Quantität der ausgeschiedenen kohlensauren Erde vermehrt. Beim Auswa-

schen des Niederschlags der kohlensauren Kalkerde oder Baryterde tritt der unangenehme Umstand ein, daß man nicht gehörig wissen kann, wann das Aussüßen vollendet ist, da die kohlensaure Kalkerde und die kohlensaure Baryterde nicht durchaus unlöslich im Wasser sind. Man thut daher am besten, so lange auszusüßen, bis die abfiltrirte Flüssigkeit kein Chlorsilber mehr in einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hervorbringt, zu welcher man etwas freie Salpetersäure hinzugefügt hat. — Die kohlensaure Kalkerde wird darauf, wenn das Gewicht derselben bestimmt werden soll, aus welchem das der Kohlensäure berechnet werden kann, auf die Weise behandelt, wie es S. 20. gezeigt wurde. Die kohlensaure Baryterde hingegen kann man glühen, und das Filtrum derselben auf die gewöhnliche Weise verbrennen, ohne daß man einen Verlust von Kohlensäure zu befürchten hat, weshalb die Anwendung des Chlorbaryums zur Fällung der Kohlensäure vor der des Chlorcalciums Vorzug verdient.

Enthält die Auflösung, in welcher die Kohlensäure bestimmt werden soll, Schwefelsäure, Phosphorsäure, oder andere Säuren, welche mit der Kalkerde schwerlösliche oder unlösliche Verbindungen bilden, so werden diese mit der kohlensauren Kalkerde gemeinschaftlich niederschlagen. Ist außer Kohlensäure nur Schwefelsäure in der Auflösung, so muß man zur Fällung, statt einer Auflösung von Chlorcalcium, sich nur des Chlorbaryums bedienen. Nach Wägung des Niederschlags behandelt man ihn mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, wobei die schwefelsaure Baryterde ungelöst bleibt, deren Gewicht bestimmt wird. Aus dem Verluste findet sich das der kohlensauren Baryterde. — Sind andere Säuren, z. B. Phosphorsäure, in dem Niederschlage der Baryterde, so muß in demselben, nachdem er geglüht worden ist, die Kohlensäure nach einer der Methoden, die im Vorhergehenden angeführt worden sind, bestimmt werden (S. 513. oder

S. 515.). Die Phosphorsäure wird darauf durch Bestimmung der Baryterde aus dem Verluste bestimmt (S. 410.) nachdem die Menge der Kohlensäure in demselben schon bekannt ist.

XLVII. Bor.

Bestimmung der Borsäure. — Die quantitative Bestimmung der Borsäure ist mit vielen Schwierigkeiten verbunden. Wenn sie in einer Auflösung enthalten ist und sich keine andere Säure, oder nur Salpetersäure neben ihr befindet, so kann die Menge derselben auf eine ähnliche Weise, wie die der Arseniksäure und Phosphorsäure, bestimmt werden; man setzt nämlich zur Auflösung eine genau gewogene Menge reinen, frisch geglühten Bleioxyds, dampft sie darauf bis zur Trockniss ab, und glüht den Rückstand in einer kleinen tarirten Platinschale. Die Menge der Borsäure findet man dann, wenn man das Gewicht des hinzugesetzten Bleioxyds von dem der geglühten Masse abzieht.

Es gelingt nicht, die Menge der Borsäure auf die Weise zu bestimmen, dass man die Auflösung bis zur Trockniss abdampft; ein Theil der Borsäure verflüchtigt sich dann mit den Dämpfen des Wassers, oder besonders des Weingeistes, wenn die Borsäure in demselben aufgelöst war.

Es giebt keine Methode, in Auflösungen die Menge der Borsäure unmittelbar dadurch zu bestimmen, dass man sie als einen unlöslichen Niederschlag fällt, und aus der Menge des Niederschlags die Menge der Säure bestimmt. Die Borsäure bildet mit keiner Base eine Verbindung, die in Wasser vollkommen unlöslich ist. Am genauesten findet man daher in borsaurigen Verbindungen die Menge der Borsäure auf die Weise, dass man in einer gewogenen Quantität die Menge der Basen, oder der mit der

säure verbundenen Substanzen bestimmt, und den Gehalt an Borsäure durch den Verlust findet.

Trennung der Borsäure von Metalloxyden. Die Trennung der Borsäure von Metalloxyden, die einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas, oder aus einer neutralen oder alkalischen Auflösung durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak vollständig gefällt werden können, geschieht auf dieselbe Weise, wie die Phosphorsäure von diesen Metalloxyden getrennt wird; die Methoden sind S. 401. und 403. angegeben.

Trennung der Borsäure vom Bleioxyd, der Zinkerde, der Strontianerde und der Baryterde. — Von der Baryterde trennt man die Borsäure durch Schwefelsäure, und von der Strontianerde, der Zinkerde und dem Bleioxyde könnte man sie vielleicht auf eine ähnliche Weise trennen, wie man die Arseniksäure und die Phosphorsäure von diesen Basen trennt (S. 315. und 410.).

Trennung der Borsäure von feuerbeständigen Basen. — Es giebt eine Methode, die Borsäure von allen feuerbeständigen Basen zu trennen, wenn sich die Verbindungen derselben durch concentrirte Schwefelsäure zerlegen lassen, was bei dem allergrößten Theile derselben der Fall ist. Nach dieser Methode, die Arfvedson angegeben hat (*Vetenskaps Academiens Handlingar*, 1822, pag. 93.), verfährt man so: Man mengt einen gewogenen Theil der borsäuren Verbindung im feingepulverten Zustande in einem Platintiegel, oder in einer Platinschale, mit der drei- oder vierfachen Menge fein geriebenem Flußspath, der aber von der höchsten Reinheit und frei von Kieselsäure sein muß. Das Gemenge wird dann mit so viel concentrirter Schwefelsäure übergossen, daß beim Umrühren mit einem Platinstäbchen ein dicker Brei entsteht. Hierauf erhitzt man das Gemenge und glüht es zuletzt so lange, bis keine saure Dämpfe mehr entwickelt werden. Die Borsäure wird

dadurch in Fluorborgas verwandelt, und entweicht vollständig, so wie sich später, durch die Erhitzung bis zum Glühen des Tiegels, auch die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure verflüchtigt. Alle Basen der Verbindungen bleiben an Schwefelsäure gebunden zurück; sie sind noch gemengt mit der ganzen Menge der schwefelsauren Kalkerde, die durch Zersetzung des Flussspaths entstanden ist. Die Menge der einzelnen Basen findet man nun nach Methoden, die früher angegeben worden sind. Wenn man sie genau bestimmt hat, so ergibt sich die Menge der Borsäure durch den Verlust. Bilden die Basen mit Schwefelsäure Verbindungen, welche im Wasser ziemlich leicht auflöslich sind, so stüßt man gewöhnlich die gegläute Masse so lange aus, bis man glaubt, daß die aufgelöste schwefelsaure Kalkerde, womit die übrigen Basen gemengt sind, frei von den leichtlöslichen schwefelsauren Salzen sei. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man dann zuerst durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde der aufgelösten schwefelsauren Kalkerde, und bestimmt dann die Basen quantitativ.

Man sieht ein, daß auf diese Weise alle nicht wasserhaltige und durch Schwefelsäure zersetzbare borsaure Verbindungen analysirt werden können. Auch die, welche Kalkerde enthalten, können nach dieser Methode untersucht werden, wenn man die Menge des hinzuzusetzenden reinen Flussspaths ganz genau wägt; es wird dann von der Menge der erhaltenen Kalkerde so viel Kalkerde abgerechnet, als durch den hinzugesetzten Flussspath hinzugekommen ist.

Man könnte sich in diesen Fällen, oder überhaupt immer mit größerem Vortheil des Fluorbaryums zur Zersetzung bedienen, wenn nur nicht die Anwendung des Flussspaths weit wohlfeiler wäre. Die besten Dienste leistet in dieser Hinsicht die reine, in einer Retorte von Platina bereitete Fluorwasserstoffsäure, deren sich auch Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. II. S. 125)

zur Zersetzung der borsäuren Salze bedient hat. Das zu untersuchende borsäure Salz wird in einem tarirten Platintiegel mit einer Mischung von Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure zersetzt, das Ganze erhitzt, bis zur Trockniss abgedampft, und der trockene Rückstand geglüht; es bleiben dann die Basen, welche sich in der borsäuren Verbindung befanden, an Schwefelsäure gebunden zurück.

Trennung der Borsäure von der Kieselsäure. — Ist in einer Verbindung, neben der Borsäure, auch Kieselsäure enthalten, und läßt sich eine solche Verbindung durch Säuren zerlegen, so kann man nach den zuletzt angegebenen Methoden die Quantität beider Säuren nur gemeinschaftlich bestimmen. Es kann dann eine neue Menge der Verbindung dazu angewandt werden, um die Menge der Kieselsäure zu finden. Man zerlegt zu dem Ende die Verbindung durch Chlorwasserstoffsäure, wobei die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt und ihrem Gewichte nach bestimmt wird. Es ist indessen besser, die durch Chlorwasserstoffsäure zerlegte Verbindung bis zur Trockniss abzudampfen, die trockene Masse mit Chlorwasserstoffsäure zu befeuchten, und dann erst, nach Behandlung der befeuchteten Masse mit Wasser, die Kieselsäure zu bestimmen.

Enthält eine Verbindung, in der Kieselsäure und Borsäure sich befinden, noch Wasser, wie z. B. der in der Natur vorkommende Datolith und Botryolith, so wendet man eine dritte Menge zur Bestimmung des Wassergehaltes an. Man hat dann nur nöthig, die Verbindung im Platintiegel zu glühen; aus dem Gewichtsverlust ergibt sich dann die Menge des Wassers.

Sehr schwierig ist indessen die quantitative Bestimmung der Borsäure, wenn sie in solchen kieselsäurehaltigen Verbindungen sich befindet, welche sich nicht durch Säuren zerlegen lassen. Die Bestimmung derselben wird noch schwieriger, wenn die Borsäure dann nur in klei-

bunden ist, so zersetzt man die Verbindung gleichfalls durch Schwefelsäure; man muß darauf aber die erhaltenen schwefelsauren Oxyde untersuchen, um aus der Zusammensetzung derselben die der Fluorverbindung zu berechnen.

Enthält eine Fluorverbindung Krystallisationswasser, so kann man in vielen Fällen die Menge desselben durch den Gewichtsverlust bestimmen, den eine gewogene Menge der Verbindung durch Glühen erleidet. In vielen Fällen geschieht indessen durch die gemeinschaftliche Wirkung der Luft und des Wassers eine theilweise Zersetzung, indem mit dem Wasser ein Theil des Fluors als Fluorwasserstoffsäure entweicht.

Um dies zu verhindern, und um die Menge des Krystallisationswassers in einer Fluorverbindung mit großer Genauigkeit zu bestimmen, mengt man einen Theil der Verbindung mit ungefähr sechs Theilen fein geriebenem und frisch geglühtem Bleioxyd in einer kleinen Retorte von Glas, und bedeckt die Mischung mit etwas Bleioxyd; hierauf bringt man das Ganze zum Glühen, wobei das Wasser entweicht, ohne im mindesten sauer zu sein. Die Retorte wird zuerst leer gewogen; wenn die zu untersuchende Fluorverbindung hineingebracht ist, bestimmt man wieder das Gewicht derselben. Nach der Mischung mit dem Bleioxyde wird das Ganze noch einmal gewogen und dann geglüht. Die Menge des Wassers findet man nach dem Erkalten durch den Gewichtsverlust. Das Glühen muß in einer kleinen Retorte vorgenommen werden, weil auch das Fluorblei durch Glühen beim Zutritt der Luft etwas zersetzt wird. — Berzelius hat sich dieser Methode immer bedient, um die Menge des Krystallisationswassers in Fluorverbindungen zu bestimmen.

Trennung der Fluorverbindungen von Fluorwasserstoffsäure. — Hat man eine Verbindung von Fluor und einem Metalle zu untersuchen, die zugleich noch Fluorwasserstoffsäure enthält, so kann in sehr vie-

len Fällen die Menge der Fluorwasserstoffsäure durch den Gewichtsverlust bestimmt werden, den eine gewogene Menge der Verbindung durch Glühen in einem Platintiegel erleidet. Es bleibt dann immer Fluormetall zurück. Da jedoch in sehr vielen Fällen das zurückbleibende Fluormetall durch Glühen beim Zutritt der Luft etwas zersetzt wird, so mengt Berzelius, um den Gehalt an Fluorwasserstoffsäure zu bestimmen, in den meisten Fällen die Verbindung mit dem Sechsfachen ihres Gewichts an fein geriebenem und frisch geglühtem Bleioxyd zusammen, und glüht das Ganze. Es bildet sich auf diese Weise durch den Wasserstoff der Fluorwasserstoffsäure und durch den Sauerstoff des Bleioxyds Wasser, das nicht sauer ist. Um nun die Menge dieses Wassers zu bestimmen, verfährt man gerade so, wie bei der Bestimmung des Krystallisationswassers in Fluorverbindungen. Aus der Menge des erhaltenen Wassers berechnet man leicht die Menge der Fluorwasserstoffsäure in der Verbindung. — Wenn man eine andere Quantität der Verbindung durch Schwefelsäure zersetzt, so kann man aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Oxyds die gemeinschaftliche Menge des Fluors und der Fluorwasserstoffsäure finden, und leicht den Gehalt an Fluor bestimmen.

Enthält die Verbindung eines Fluormetalles mit Fluorwasserstoffsäure noch Krystallisationswasser, so besteht das Wasser, welches man durch die Behandlung mit Bleioxyd erhält, aus dem Krystallisationswasser der Verbindung, und dem Wasser, welches der Wasserstoff der Fluorwasserstoffsäure mit dem Sauerstoff des Bleioxyds gebildet hat. Man zersetzt alsdann eine andere Menge der Verbindung durch Schwefelsäure, und bestimmt aus dem erhaltenen schwefelsauren Oxyde die gemeinschaftliche Menge des Fluors, der Fluorwasserstoffsäure und des Krystallisationswassers. Hierauf zerlegt man die mit Bleioxyd geglühte Verbindung durch Schwefelsäure, und bestimmt die

von Feuchtigkeit in der Luft Kieselsäure aus dem Fluorkiesel ausscheidet; diese Kieselsäure wird dann vom geschmolzenen Fluormetall aufgelöst. Es findet dies in einem bedeutenderen Grade statt, wenn man den Versuch in einem offenen Platintiegel anstellt, und sich zur Heizung einer Spirituslampe bedient, weil durch die Verbrennung des Spiritus Wasser erzeugt wird. Berzelius setzte deshalb bei seinen Untersuchungen (Poggendorffs Annalen, Bd. I. S. 189.), wenn das rückständige Fluormetall gewogen werden sollte, um aus der Menge der Verbindung die Zusammensetzung der Verbindung zu berechnen, einen bedeckten Platintiegel in einander, und stellte sie zwischen zwei Kohlen, so daß die zu untersuchende Verbindung im innersten Tiegel lag. Es hatte sich dann die innere Schicht des äußersten Tiegels dick mit Kieselsäure überzogen.

Enthalten die Verbindungen des Fluorkiesels Fluormetallen Krystallisationswasser, so bestimmt man die Menge desselben durch Bleioxyd. Man mengt eine gewogene Quantität der Verbindung mit der sechs- bis zehnmal so großen Menge an fein geriebenem und frisch geglühtem Bleioxyd in einem kleinen Destillationsapparate von Glas zusammen, und bedeckt das Gemenge noch mit einer Schicht von Bleioxyd. Darauf erhitzt man das Glas zu einer Temperatur, die nicht einmal bis zum Glühen gehen braucht; das Gemenge schmilzt dabei zu und reines Wasser geht fort. Hat man die kleine Portion gewogen, so findet man die Menge des Krystallwassers durch den Gewichtsverlust.

Sind Verbindungen von Fluorkiesel mit Fluor in einer Auflösung enthalten, so bestimmt man die Zusammensetzung dadurch, daß man die aufgelöste Verbindung durch eine Auflösung von kohlensaurem Natron setzt. Es ist gut, die Flüssigkeit mit dem überhitzten hinzugesetzten kohlensauren Natron zu kochen, weil alle diese Verbindungen zersetzt werden. Es bildet sich unter Entwicklung von Kohlensäure Fluornatrium.

das entstandene Oxyd, das als Metall mit Fluor verbunden war, wenn es in der Auflösung des kohlensauren Natrons unauflöslich ist, verbunden mit Kieselsäure gefällt wird. Selbst wenn das Oxyd für sich in Ammoniak löslich ist, so wird beim Zusatze desselben Kieselsäure allein, sondern das kieselsaure Oxyd geschlagen. Ist hingegen das Fluor mit einem anderen Metall, z. B. mit Natrium, verbunden, so überman die Flüssigkeit nur ein wenig mit kohlensaurem Natron, und setzt darauf so lange eine Auflösung von Zinkoxyd in Ammoniak hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht; zuletzt setzt man noch einen kleinen Ueberschuß von dieser Auflösung hinzu. Darauf wird die Flüssigkeit so lange abgedunstet, bis alles Ammoniak verdunstet ist. Die Fällung von kieselsaurem Zinkoxyd wäscht man mit Wasser aus, und zersetzt sie durch Salpetersäure. Wenn die Zersetzung erfolgt ist, dampft das Ganze bis zur Trockniß ab; der Rückstand wäscht man mit Salpetersäure befeuchtet und darauf mit Wasser vergossen. Die Kieselsäure bleibt hierbei ungelöst; sie wird abfiltrirt, getrocknet, geglüht und gewogen. — Die vom kieselsauren Zinkoxyd abfiltrirte alkalische Flüssigkeit wird etwas verdunstet, wobei Fluorhydrat anschießt. Die übrigbleibende Flüssigkeit überman mit Essigsäure, und setzt darauf Alkohol hinzu; das ausgeschiedene Fluornatrium wird mit Alkohol ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Aus der Menge des erhaltenen Fluornatriums berechnet man den Gehalt an Fluor. Die Menge des alkalischen Metalles kann aus der Menge der erhaltenen Kieselsäure und Fluornatriums berechnet werden, da sie sich wegen zugesetzten Natrons nicht bestimmen läßt. Man kann indessen einen andern Theil der Auflösung abdampfen und das erhaltene Fluorkieselmetall durch Schwefelsäure zersetzen; aus der Menge des erhaltenen schweren Oxyds läßt sich dann die Menge des Metalles

berechnen. — Enthält die Auflösung, statt Fluorfluorkalium, so bewirkt man die Zersetzung der Auflösung von kohlensaurem Kali, und verfährt dergleichen ganz auf dieselbe Weise.

Hat man in der Auflösung eine Verbindung Fluorkiesel mit einem Fluormetalle, dessen Oxyd Erde oder ein Metalloxyd ist, so bestimmt man die Zersetzung mit kohlensaurem Natron zuerst des erhaltenen Fluornatriums auf die so eben beschriebene Weise; darauf zersetzt man das kieselartige durch eine Säure, und bestimmt die Menge der Säure und des Oxyds.

Trennung der Fluormetalle von ihren Verbindungen. — Hat man Verbindungen eines Fluormetalle mit einem oder mehreren Oxyden, dergleichen Verbindungen in der Natur vorkommen, so werden diese bei der quantitativen Trennung mit kohlensaurem Natron zerlegt. Ist die untersuchte Verbindung von der Art, daß sie sich in Chlorwasserstoffsäure in der Kälte nicht zersetzen so wird, nach Berzelius Vorschrift (Schw. Jahrb. der Chemie, Bd. XVI S. 426.), eine Menge derselben im geschlammten und getrockneten Zustande mit dem vierfachen Gewicht an kohlensaurem Natron in einem Platintiegel zusammen gemengt und eine Zeit einer vollkommenen Rothgluthitze ausgesetzt. Die Masse wird nach dem Erkalten aus dem Tiegel genommen und mit Wasser aufgeweicht; darauf filtrirt, und die Ungelöste ab, und wäscht es so lange mit Wasser, bis das Aussüßungswasser nicht mehr auf Lackmuspapier alkalisch reagirt. Es ist oft unmöglich, das Ungelöste vollkommen auszuwaschen, daß einige Tropfen Aussüßungswassers, auf Platinblech abgedunstet, gar keinen Rückstand hinterlassen. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält außer Fluornatrium und dem überschüssigen kohlensauren Natron, noch Spuren von Kieselsäure u.

hl von Thonerde enthält, wenn diese zugegen ist, wird kohlensaurem Ammoniak versetzt; hierdurch entsteht geringer Niederschlag, dessen Menge sich gewöhnlich etwas vermehrt, wenn die Flüssigkeit bis zu einem kleineren Volum abgedunstet wird. Der Niederschlag wird auf einem möglichst kleinen Filtrum gesammelt und gewaschen. Man behandelt darauf sowohl diesen Niederschlag, als auch den vorhin vom Wasser nicht gelöste Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure, wodurch er in Leichtigkeit und vollständig zersetzt wird. Wenn die concentrirte Säure angewandt wird, scheidet sich gewöhnlich die Kieselsäure als Gallerte aus. Man dampft auf das Ganze bis zur völligen Trockniss ab; nach dem Erkalten wird dann die trockene Masse auf die bekannte Weise gleichförmig mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet und nach einiger Zeit Wasser hinzugesetzt. Die Kieselsäure bleibt hierbei ungelöst zurück; sie wird abfiltrirt und ihrem Gewichte nach bestimmt. Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun alle Basen, welche in der zur Untersuchung angewandten Verbindung enthalten waren, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Die Bestimmung derselben geschieht nach früher beschriebenen Methoden.

Die Menge des Fluornatriums in der alkalischen Flüssigkeit, in welcher aufer diesem noch kohlensaures Natron enthalten ist, könnte nach der Methode bestimmt werden, die im Vorbergehenden beschrieben worden ist, nach welcher man die Flüssigkeit mit Essigsäure sättigt, und das essigsaure Natron vom Fluornatrium durch Alkohol trennt. Wenn indessen die Menge des Fluornatriums in der zur Untersuchung angewandten Verbindung gering ist, so bedient man sich lieber einer andern Methode: Man dampft die alkalische Flüssigkeit bis zu einem schicklichen kleinen Volum ein, und übersättigt sie dann vorsichtig durch Chlorwasserstoffsäure. Dies kann indessen nur in einer Schale von Silber, oder bes-

ser in einer Schale von Platin geschehen; auch muß man nur mit einem Stabe von Silber oder Platin umrühren. Man läßt dann die Flüssigkeit, mit Löschpapier lose bedeckt, 24 Stunden hindurch ruhig stehen, ohne sie zu erwärmen; es entweicht hierdurch die Kohlensäure vollständig aus der Flüssigkeit. Damit dies gewiß geschehen kann man der Sicherheit wegen die Schale mit der saure gemachten Flüssigkeit auf einen höchst mäßig erwärmten Ofen stellen, doch darf die Temperatur desselben nicht $+ 30^{\circ}$ übersteigen. Die Flüssigkeit wird darauf in der Schale mit reinem Ammoniak etwas übersättigt und in eine gläserne Flasche gegossen, die mit einem Korkelutdicht verschlossen werden kann. Man setzt darauf eine Auflösung von Chlorcalcium hinzu, und verschließt die Flasche sogleich. Es setzt sich Fluorcalcium ab; damit dieses nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde, muß nicht nur vorher aus der Flüssigkeit alle Kohlensäure entfernt worden sein, sondern man muß auch, nach dem Zusatze von Chlorcalcium, den Zutritt der atmosphärischen Luft vermeiden. Wenn sich das Fluorcalcium vollständig abgesetzt hat, wird aus der Flasche die überstehende klare Flüssigkeit abgegossen und frisch gekochtes, luftfreies Wasser hinzugesetzt; hierauf wird die Flasche wiederum verschlossen. Man läßt das Fluorcalcium sich wieder setzen und filtrirt es ab; es wird darauf ausgesüßt, getrocknet, geglüht und gewogen. Aus der Menge des erhaltenen Fluorcalciums berechnet man die Menge des in der Verbindung enthaltenen Fluors.

Es ist immer nothwendig, das geglühte Fluorcalcium zu untersuchen, ob es rein ist. Man muß es im Platintiegel mit etwas Wasser befeuchten, und dann Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure hinzusetzen, um zu sehen, ob nicht ein Brausen die Gegenwart von kohlensaurer Kalkerde anzeigt. Bemerkt man ein starkes Brausen, so muß das mit Essigsäure behandelte Fluorcalcium mit Weingeist

ten werden; man süßt es dann noch mit Wein-
e, und trocknet, glüht und wägt es dann. Auf
Weise erfährt man erst die richtige Menge des
in der Verbindung. — Manchmal kann in dem
chlage des Fluornatriums etwas Kieselsäure ent-
ein. Ein Beweis von der Abwesenheit der Kie-
im Fluorcalcium ist, wenn das Fluorcalcium nach
ihen, mit reiner Fluorwasserstoffsäure angefeuch-
t die geringste Wärme entwickelt; der kleinste
von Kieselsäure erzeugt hierbei Wärme. Soll
er Flussspath auf diese Weise auf einen Gehalt
selsäure untersucht werden, so muß er vorher
t werden.

der Fällung des Fluorcalciums aus der ammo-
nen Flüssigkeit, mittelst einer Auflösung von
cium, erhält man manchmal das gefällte Fluor-
als eine Gallerte, die sich nicht auswaschen läßt,
das Papier ganz verstopft. Diese Gallerte ist so
einend, daß man im Anfange glaubt, nur einen
bedeutenden Niederschlag erhalten zu haben; sie
auch beim Hindurchsehen mit einem in's Rothe
scheine. Dies ist dann der Fall, wenn die Flüs-
vor dem Zusatze von Chlorcalcium nur einen sehr
tenden Ueberschuß von Ammoniak enthielt. Ein
Zusatz von Ammoniak scheidet dies Fluorcal-
llkommen ab.

hält die zur Untersuchung angewandte Verbin-
hr viel Kalkerde, oder ist vielmehr in ihr das
n Calcium gebunden, so erhält man nicht die
tmenge des Fluors, wenn man die Verbindung mit
urem Natron schmilzt. Es scheint, als wenn das
ure Natron nicht eine vollständige Zersetzung des
ciums bewirken könne.

die so eben beschriebene Weise können indes-
Verbindungen zerlegt werden, die nicht zu viel
ure enthalten. Aus Verbindungen von ein drittel

ser in einer Schale von Platin geschehen; auch muß man nur mit einem Stabe von Silber oder Platin umrühren. Man läßt dann die Flüssigkeit, mit Löschpapier lose bedeckt, 24 Stunden hindurch ruhig stehen, ohne sie zu erwärmen; es entweicht hierdurch die Kohlensäure vollständig aus der Flüssigkeit. Damit dies gewiß geschehe, kann man der Sicherheit wegen die Schale mit der sauer gemachten Flüssigkeit auf einen höchst mäßig erwärmten Ofen stellen, doch darf die Temperatur desselben nicht $+30^{\circ}$ übersteigen. Die Flüssigkeit wird darauf in der Schale mit reinem Ammoniak etwas übersättigt und in eine gläserne Flasche gegossen, die mit einem Kork luftdicht verschlossen werden kann. Man setzt darauf eine Auflösung von Chlorcalcium hinzu, und verschließt die Flasche sogleich. Es setzt sich Fluorcalcium ab; damit dieses nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde, muß nicht nur vorher aus der Flüssigkeit alle Kohlensäure entfernt worden sein, sondern man muß auch, nach dem Zusatze von Chlorcalcium, den Zutritt der atmosphärischen Luft vermeiden. Wenn sich das Fluorcalcium vollständig abgesetzt hat, wird aus der Flasche die überstehende klare Flüssigkeit abgegossen und frisch gekochtes, luftfreies Wasser hinzugesetzt; hierauf wird die Flasche wiederum verschlossen. Man läßt das Fluorcalcium sich wieder setzen und filtrirt es ab; es wird darauf ausgesüßt, getrocknet, geglüht und gewogen. Aus der Menge des erhaltenen Fluorcalciums berechnet man die Menge des in der Verbindung enthaltenen Fluors.

Es ist immer nothwendig, das geglühte Fluorcalcium zu untersuchen, ob es rein ist. Man muß es im Platintiegel mit etwas Wasser befeuchten, und dann Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure hinzusetzen, um zu sehen, ob nicht ein Brausen die Gegenwart von kohlensaurer Kalkerde anzeigt. Bemerkt man ein starkes Brausen, so muß das mit Essigsäure behandelte Fluorcalcium mit Weingeist

übergossen werden; man stüßt es dann noch mit Weingeist aus, und trocknet, glüht und wägt es dann. Auf diese Weise erfährt man erst die richtige Menge des Fluors in der Verbindung. — Manchmal kann in dem Niederschlage des Fluornatriums etwas Kieselsäure enthalten sein. Ein Beweis von der Abwesenheit der Kieselsäure im Fluorcalcium ist, wenn das Fluorcalcium nach dem Glühen, mit reiner Fluorwasserstoffsäure angefeuchtet, nicht die geringste Wärme entwickelt; der kleinste Gehalt von Kieselsäure erzeugt hierbei Wärme. Soll natürlicher Flußspath auf diese Weise auf einen Gehalt von Kieselsäure untersucht werden, so muß er vorher gepulvert werden:

Bei der Fällung des Fluorcalciums aus der ammoniakalischen Flüssigkeit, vermittelt einer Auflösung von Chlorcalcium, erhält man manchmal das gefällte Fluorcalcium als eine Gallerte, die sich nicht auswaschen läßt, weil sie das Papier ganz verstopft. Diese Gallerte ist so durchscheinend, daß man im Anfange glaubt, nur einen sehr unbedeutenden Niederschlag erhalten zu haben; sie opalisirt auch beim Hindurchsehen mit einem in's Rothe fallenden Scheine. Dies ist dann der Fall, wenn die Flüssigkeit vor dem Zusatze von Chlorcalcium nur einen sehr unbedeutenden Ueberschuß von Ammoniak enthielt. Ein größerer Zusatz von Ammoniak scheidet dies Fluorcalcium vollkommen ab.

Enthält die zur Untersuchung angewandte Verbindung sehr viel Kalkerde, oder ist vielmehr in ihr das Fluor an Calcium gebunden, so erhält man nicht die ganze Menge des Fluors, wenn man die Verbindung mit kohlensaurem Natron schmilzt. Es scheint, als wenn das kohlen saure Natron nicht eine vollständige Zersetzung des Fluorcalciums bewirken könne.

Auf die so eben beschriebene Weise können indessen nur Verbindungen zerlegt werden, die nicht zu viel Kieselsäure enthalten. Aus Verbindungen von ein drittel

kieselsauren, oder selbst aus zwei drittel kieselsauren Basen und Fluormetallen, wird die Kieselsäure noch vollständig durch kohlensaures Natron ausgeschieden, weil diese kieselsauren Oxyde von einer Auflösung desselben nicht gelöst werden. Ist aber die kieselsaure Verbindung neutral, das heisst, enthält die Kieselsäure drei Mal so viel Sauerstoff, als die mit ihr verbundene Base, so wird durch das kohlensaure Alkali ein Theil Kieselsäure aufgelöst, und wenn die geglühte Masse mit Wasser behandelt wird, so löst dieses, ausser dem Fluornatrium und kohlensauren Natron, noch kieselsaures Natron auf, während die Basen, mit dem grösseren Theile der Kieselsäure verbunden, ungelöst zurückbleiben. Um die Kieselsäure aus dem aufgelösten kieselsauren Natron zu fällen, kann man zu der Auflösung eine Auflösung von kohlensaurem Zinkoxyd in Ammoniak setzen; hierdurch wird die Kieselsäure als kieselsaures Zinkoxyd gefällt. Die Bestimmung der Basen ist in diesem Falle schwieriger, weil das hinzugesetzte Zinkoxyd noch von ihnen getrennt werden muß. Man kann indessen die kieselsauren Basen, die bei Behandlung der geglühten Masse mit Wasser ungelöst zurückbleiben, allein zerlegen, und aus dem kieselsauren Zinkoxyde durch Zersetzung mit Salpetersäure die Kieselsäure für sich bestimmen, wodurch die Analyse einfacher wird.

Von den in der Natur vorkommenden Verbindungen, welche kieselsaure Oxyde und Fluormetalle zugleich enthalten, und durch Chlorwasserstoffsäure nicht zerlegt werden können, enthält der Topas die grösste Menge Fluormetall. Kleinere Mengen davon sind im Chondroit, in den Glimmerarten, in den Amphibolarten und in einigen Arten von Scapolith enthalten.

Lässt sich eine Verbindung von kieselsauren Oxyden mit Fluormetallen durch Chlorwasserstoffsäure sehr leicht zersetzen, so muß die Zersetzung der Verbindung

durch diese Säure in der Kälte bewirkt werden; man muß jede äußere Wärme sorgfältig dabei vermeiden, weil sich sonst Fluorkiesel verflüchtigen kann. Dampft man gar nach der Zersetzung durch Chlorwasserstoffsäure die Flüssigkeit bis zur Trockniß ab, so erhält man gewöhnlich bei der Analyse gar keine Anzeigen von Fluor, da die ganze Menge desselben sich als Fluorkieselgas verflüchtigt. Aus diesem Grunde hat man sehr häufig bei Analysen von Mineralien, wie z. B. beim Apophyllit, die Gegenwart einer kleinen Menge einer Fluorverbindung ganz übersehen.

Wenn die Menge der Fluormetalle in der zu untersuchenden Verbindung nicht sehr bedeutend ist, was bei den Verbindungen dieser Art, welche in der Natur vorkommen, immer der Fall zu sein pflegt, so zersetzt man die Verbindung in der Kälte in einem Platingefäße durch Chlorwasserstoffsäure, und scheidet dann zuerst die Kieselsäure ab. Befinden sich in der Verbindung weder Thonerde noch Eisenoxyd, oder überhaupt keine solche Bestandtheile, die durch Ammoniak gefällt werden, sondern ist nur Kalkerde zugegen, so wird durch hinzugesetztes Ammoniak eine Verbindung von Fluorcalcium mit kieselsaurer Kalkerde gefällt. Diese Verbindung wird ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen; sie enthält ein Atom zwei drittel kieselsaurer Kalkerde mit drei Atomen Fluorcalcium. Berzelius erhielt sie auf die angeführte Art bei der Untersuchung des Apophyllits; sie ist früher von andern Chemikern für Thonerde gehalten worden.

Sind hingegen in der Verbindung andere Bestandtheile, welche durch Ammoniak gefällt werden, so muß die von der Kieselsäure getrennte Flüssigkeit mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron übersättigt und damit digerirt oder gekocht werden. Es bleibt dann Fluornatrium und kohlensaures Natron aufgelöst, während die

übrigen Bestandtheile der Verbindung gewöhnlich g
werden. Man bestimmt die Menge des Fluors au
Weise, wie es oben angegeben worden ist.

**Trennung der Fluorverbindungen von p
phorsäuren Salzen.** — Die in der Natur vorkom
den Fluorverbindungen kommen sehr oft mit phos
säuren Salzen zusammen vor. Die Phosphorsäure ist
so häufige Begleiterin der Fluorverbindungen, daß
nie versäumen muß, wenn man in einer natürlichen
bindung die Gegenwart des Fluors entdeckt hat, die
bindung auch auf Phosphorsäure zu prüfen, und
gekehrt. In einigen Fluorverbindungen, welche in
Natur vorkommen und für sehr rein gehalten w
sind, hat Berzelius kleine Quantitäten von Phos
säure gefunden, z. B. im reinsten Flußspath (Pog
dorff's Annalen, Bd. I. S. 37.). Eben so findet
in phosphorsäuren Verbindungen sehr kleine M
von Fluormetallen, wie z. B. im Wawellit und in
Knochen.

Die Methoden, um Phosphorsäure von den Flu
tallen zu trennen, müssen sich nach der Natur der
gen Bestandtheile in der Verbindung richten. Läßt
eine Verbindung durch Säuren zerlegen, und enthält
sehr wenig Fluor und Phosphorsäure, und eine übe
gende Menge von kiesel-säuren Oxyden, so glüht ma
mit kohlensaurem Natron; die geglühte Masse wird
auf dieselbe Weise mit Wasser, wie es oben angege
worden ist, behandelt. Die vom unlöslichen Rückst
abfiltrirte alkalische Flüssigkeit enthält Fluornatrium,
phorsäures Natron und kohlensaures Natron. Der U
der Untersuchung dieser Flüssigkeit ist dem ähnlich,
kurz vorher, S. 532., angegeben worden ist. Man
zu der ammoniakalischen Flüssigkeit in einer Flasche
luftdicht verschlossen werden kann, eine Auflösung
Chlorcalcium, wodurch man einen Niederschlag er
der aus einer Mengung von phosphorsaurer Kalkerde

von Fluorcalcium besteht; es wird dieser Niederschlag ausgestüfst, dann getrocknet, in einem Platintiegel geglüht und darauf gewogen.

Die Methode, die Quantitäten beider Verbindungen in diesem Niederschlage zu bestimmen, ist folgende: Man übergießt die Mengung in dem Platintiegel, in welchem sie geglüht und gewogen worden ist, mit concentrirter Schwefelsäure, doch vermeidet man einen zu großem Ueberschuß derselben. Zeigt sich dadurch in der Kälte kein Brausen, so ist die Mengung frei von Kieselsäure und kohlensaurer Kalkerde. Dann erwärmt man den Tiegel so lange, bis alles Fluor als Fluorwasserstoffgas ausgetrieben worden ist; man kann dies daran sehen, daß eine kleine Glasscheibe, die man von Zeit zu Zeit über den Tiegel hält, nicht mehr angegriffen wird. Man behandelt darauf die zurtückgebliebene saure Masse mit vielem Wasser, wodurch die überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure und die aus dem Fluorcalcium gebildete schwefelsaure Kalkerde, so wie die Phosphorsäure, aufgelöst werden. Die Auflösung wird in einer Flasche, welche verkorkt werden kann, mit Ammoniak etwas übersättigt. Es fällt dadurch phosphorsaure Kalkerde. Man läßt den Niederschlag derselben sich absetzen, während die Flasche verkorkt ist, um den Zutritt der Luft sorgfältig abzuhalten. Er wird darauf filtrirt und sein Gewicht bestimmt; man findet dann in ihm die Menge der Phosphorsäure auf die Weise, wie es oben, S. 410., angegeben worden ist.

In der von der phosphorsauren Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die aufgelöste Kalkerde, die vorher als Fluorcalcium mit der phosphorsauren Kalkerde verbunden war, durch eine Auflösung von oxalsaurem Ammoniak als oxalsaure Kalkerde. Man verwandelt dieselbe auf die Weise, wie es oben, S. 20., angegeben wurde, in kohlensaure Kalkerde, und berechnet daraus die derselben entsprechende Menge von Fluorcalcium.

Nach einer anderen Methode, in dem Niederschlage des Fluorcalciums und der phosphorsauren Kalkerde diese zu bestimmen, behandelt man denselben mit concentrirter Schwefelsäure, um die Fluorwasserstoffsäure zu vertreiben, auf dieselbe Weise, wie es so eben gezeigt worden ist. Die im Platintiegel zurückgebliebene saure Masse wird darauf mit Alkohol übergossen, welcher die gebildete schwefelsaure Kalkerde ungelöst zurückläßt, die Phosphorsäure hingegen und die überschüssige Schwefelsäure auflöst. Die schwefelsaure Kalkerde wird mit Weingeist ausgestüßt und ihrem Gewichte nach bestimmt. Zu der weingeistigen Auflösung setzt man Ammoniak und Wasser, vertreibt durch eine sehr gelinde Wärme den Alkohol, setzt dann mehr Wasser und eine Auflösung von Chlorcalcium hinzu, wodurch phosphorsaure Kalkerde gefällt wird, während schwefelsaure Kalkerde aufgelöst bleibt, wenn eine gehörige Menge von Wasser hinzugesetzt worden ist. Wenn noch ein Ueberschuß von Ammoniak vorhanden war, muß das Fällern mittelst der Auflösung von Chlorcalcium in einer Flasche geschehen, welche verkorkt werden kann, damit sich die phosphorsaure Kalkerde beim Ausschlufs der Luft gut absetzen kann. Man bestimmt die Menge der phosphorsauren Kalkerde, und findet, wie viel Phosphorsäure sie enthält, auf die Weise, wie es S. 410. angegeben ist. Wenn man nun in dem aus Fluorcalcium und phosphorsaurer Kalkerde bestehenden Niederschlage die Menge der Phosphorsäure und die der Kalkerde, welche man aus dem Gewichte der schwefelsauren Kalkerde berechnet, kennt, so kann man leicht die relativen Mengen der Bestandtheile des Niederschlags berechnen.

Läßt sich eine kieselsaure Verbindung, welche kleine Mengen von Fluorverbindungen und phosphorsauren Salzen enthält, durch Chlorwasserstoffsäure zerlegen, so muß die Zerlegung derselben in der Kälte in einem Platinge-

fälsche geschehen; die ausgeschiedene Kieselsäure wird dann abfiltrirt. Enthält die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit weder Thonerde noch Eisenoxyd, und auch keine solche Bestandtheile, die wie diese durch Ammoniak gefällt werden, sondern nur Kalkerde, so wird durch Ammoniak, außer Fluorcalcium und kieselsaurer Kalkerde, noch phosphorsaure Kalkerde gefällt. Man behandelt den gewogenen Niederschlag im Platintiegel mit Schwefelsäure in der Wärme, wodurch Fluorkieselgas entwickelt wird. Uebergießt man darauf die Masse mit Wasser, so löst sich, außer der überschüssigen Schwefelsäure, die gebildete schwefelsaure Kalkerde und die Phosphorsäure auf. In der Auflösung fällt man durch Ammoniak phosphorsaure Kalkerde. In der von diesem Niederschlage getrennten Flüssigkeit fällt man durch oxalsaures Ammoniak die aufgelöste Kalkerde. Es ist diese als Fluorcalcium und als kieselsaure Kalkerde in dem durch Ammoniak erhaltenen Niederschlage enthalten gewesen, und zwar in dem oben, S. 537., angegebenen Verhältnisse.

Auf diese Weise werden indessen nur die Verbindungen untersucht, die sehr wenig Phosphorsäure und Fluor, und beides gleichsam als unwesentliche Bestandtheile enthalten. Ist die Menge der Phosphorsäure größer, so können die meisten Basen aus ihren Auflösungen nicht so abgeschieden werden, daß sie keine Phosphorsäure mehr enthalten. In diesem Falle wird die Verbindung mit kohlensaurem Natron geglüht.

Es muß dieser Gang der Untersuchung auch eingeschlagen werden, wenn die Verbindung keine Kieselsäure enthält. Ist indessen dann unter den Bestandtheilen Thonerde, wie im Wawellit, so muß die Verbindung mit kohlensaurem Natron und Kieselsäure auf die Weise, wie es S. 532. gezeigt worden ist, zusammen geglüht werden. Bei der Behandlung der geglühten Masse mit Wasser wird, außer kohlensaurem Natron, Fluornatrium und phosphor-

silber gefällt, aus dessen Gewicht man die Menge des Chlors berechnet. Die Vorsichtsmaafsregeln, welche man bei der quantitativen Bestimmung, und vorzüglich beim Schmelzen des Chlorsilbers, zu beobachten hat, sind schon oben, S. 166., angegeben worden.

Es ist gut, und in sehr vielen Fällen durchaus nothwendig, die Auflösung der Chlorverbindung im Wasser durch eine Säure etwas sauer zu machen, bevor man durch eine Silberoxydauflösung das Chlor fällt; man wählt dazu gewöhnlich verdünnte Salpetersäure. Die Anwendung derselben hat auch durchaus keine nachtheilige Folgen, wenn die Auflösung der Chlorverbindung ziemlich verdünnt, und die Salpetersäure nicht sehr concentrirt ist.

Wenn man in einer auflöslichen Chlorverbindung durch Silberoxydauflösung das Chlor als Chlorsilber abgeschieden hat, bestimmt man in der davon abfiltrirten Flüssigkeit die Menge der Metalle, welche mit dem Chlor verbunden waren und nun in salpetersaure Oxyde verwandelt worden sind. Es geschieht dies nach Methoden, die früher schon umständlich angegeben worden sind. Ehe man indessen die Metalloxyde abscheidet, ist es in den meisten Fällen nöthig, das überschüssig hinzugesetzte Silberoxyd aus der Auflösung zu entfernen. Man setzt daher zu der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit Chlorwasserstoffsäure, und filtrirt das gefällte Chlorsilber ab. In der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man darauf die Menge der Metalloxyde.

Bestimmung des Chlors in flüchtigen Chlorverbindungen. — Sollen sehr flüchtige Chlorverbindungen, wie z. B. Verbindungen des Chlors mit Phosphor, Schwefel, Selen, Tellur, Arsenik, Chrom, Titan, Antimon, Zinn u. s. w., analysirt werden, so löst man sie ebenfalls in Wasser auf; die meisten derselben, wenn sie auch durch Wasser zersetzt werden, lösen sich doch darin zu einer klaren Flüssigkeit auf. Nur einige dieser Verbindungen, wie z. B. die des Chlors mit Schwefel, und
eine

eine Verbindung des Chlors mit Selen, setzen bei der Behandlung mit Wasser Schwefel und Selen ab, so wie auch Phosphorchlorür gewöhnlich bei der Behandlung mit Wasser etwas aufgelösten Phosphor absetzt, und Tellurchlorür, aufser tellurichter Säure, auch noch metallisches Tellur ungelöst zurückläßt.

Wenn die flüchtigen Verbindungen bei der Behandlung mit Wasser zersetzt werden, sich aber vollständig auflösen, so verfährt man mit ihnen ganz auf die Weise, wie mit der Auflösung solcher Chlormetalle, die durch Wasser nicht zersetzt werden. Man versetzt gewöhnlich die Flüssigkeit mit etwas Salpetersäure, setzt dann zur Bestimmung des Chlors eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzu, und bestimmt die Substanz, welche mit dem Chlor in der zur Untersuchung angewandten Verbindung enthalten ist, nachdem man vorher das überschüssig zugesetzte Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure abgeschieden hat.

Es sind indessen sowohl bei der Abwägung dieser sehr flüchtigen Chlormetalle, als auch bei der Mischung derselben mit Wasser, große Schwierigkeiten zu beseitigen, wenn hierbei kein Verlust statt finden soll. Da die flüchtigen Chlorverbindungen beim Zutritt der Luft stark dampfen, so muß das Abwägen derselben beim Anschluß der atmosphärischen Luft geschehen. Bei der Vermischung mit Wasser muß man besonders vorsichtig sein, da hierbei fast alle diese Verbindungen sehr viel Wärme entwickeln, wodurch leicht ein Theil der gebildeten Chlorwasserstoffsäure verflüchtigt werden kann. Am besten ist es daher, beim Abwägen und bei der Behandlung der flüchtigen und zugleich flüssigen Chlorverbindungen mit Wasser auf folgende Weise zu verfahren: Man bläst aus ziemlich dünnem Glase eine kleine Glaskugel mit einem langen Halse, der sich in eine lange, sehr feine Spitze endigt. Wenn diese Glaskugel gewogen ist, füllt man sie auf die Weise mit der flüchtigen Chlorverbin-

dung an, daß man sie so stark, als es das dünne Glas nur aushalten kann, erhitzt, und den Hals derselben in die flüchtige Chlorverbindung taucht, welche dann in die nach und nach kälter werdende Glaskugel steigt. Hierauf nimmt man die Glaskugel heraus, trocknet die Spitze derselben sorgfältig, und bestimmt das Gewicht der gefüllten Glaskugel, wodurch man die Menge der Verbindung erfährt, die zur Untersuchung angewandt wird. Die Spitze der Glaskugel muß so fein sein, daß während des Abwägens Nichts dadurch verdampfen kann. Man legt darauf die Glaskugel in eine Flasche mit Wasser, welche mit einem Glasstöpsel luftdicht verschlossen werden kann, und schüttelt diese, bis die dünne Glaskugel zerbricht; es kann sich dann die Chlorverbindung mit dem Wasser mischen, ohne daß etwas von derselben oder von der entstandenen Chlorwasserstoffsäure verloren gehen kann, wenn man Sorge trägt, daß der Glasstöpsel nicht bei der Einwirkung der Chlorverbindung auf das Wasser abgeschleudert wird. Nach vollständigem Erkalten gießt man die Flüssigkeit sorgfältig aus der Flasche, so daß die Glasstücke zurückbleiben, und spült diese und die Flasche vollständig mit Wasser aus.

Ist die sehr flüchtige Chlorverbindung nicht flüssig, sondern fest, wie Phosphorchlorid, so ist das Abwägen schwerer. Man bringt dann so gut, als es sich thun läßt, die Verbindung in eine kleine Flasche, die mit einem gläsernen Stöpsel verschlossen werden kann, und die tariert worden ist, wägt sie mit dem Stöpsel, und bringt sie dann ohne denselben in die größere, Wasser enthaltende Flasche, die darauf sogleich verschlossen wird.

Auf dieselbe Weise können auch diejenigen flüssigen Chlorverbindungen zur Analyse abgewogen werden, welche sich durch eine geringe Hitze leicht zersetzen, und sich deshalb auf die oben angeführte Methode nicht in eine kleine Glaskugel bringen lassen.

Die meisten dieser flüchtigen Chlorverbindungen werden durch das Wasser auf die Weise zersetzt, daß der

Sauerstoff derselben mit dem Chlor Chlorwasserstoffsäure bildet, und der Sauerstoff derselben den mit Chlor verbundenen Körper oxydirt, und damit in den meisten Fällen eine Säure bildet, die sich im Wasser oder in der entstandenen Chlorwasserstoffsäure auflöst. Kennt man den Sauerstoffgehalt der entstandenen oxydirten Substanz, so ergibt sich dann die Zusammensetzung der Chlorverbindung sehr leicht. Kennt man den Sauerstoffgehalt derselben nicht, so braucht man nur die Menge der entstandenen Chlorwasserstoffsäure zu bestimmen, indem man sie durch eine Silberoxydauflösung als Chlorober fällt. Es ergibt sich dann nicht nur die Menge des mit dem Chlor verbundenen Körpers durch den Verlust, und dadurch die Zusammensetzung der Chlorverbindung, sondern man kann dadurch den dem Chlorgehalt entsprechenden Sauerstoffgehalt des durch Zersetzung des Wassers entstandenen Oxyds leicht berechnen, wenn die- nicht bekannt ist.

Mit diesen Schlüssen muß man indessen sehr vorsichtig sein, und sie nicht auf flüchtige Chlorverbindungen ausdehnen, bei deren Bereitung ein sauerstoffhaltiger Körper angewandt worden ist. Denn diese können Verbindungen sein, die neben einem reinen Chlorid eine Sauerstoffsäure oder ein Oxyd desselben Metalles enthalten, welches mit Chlor im Chlorid enthalten ist. Man kann die Gegenwart der Sauerstoffsäure oder des Oxyds häufig auf keine andere Weise leicht beweisen, als daß man eine gewogene Menge der Verbindung in Wasser auflöst, und die Menge der entstandenen Chlorwasserstoffsäure, so wie die Menge der in der Auflösung enthaltenen Sauerstoffsäure oder des Oxyds bestimmt. Berechnet man aus ersterer den Gehalt an Chlor, aus letzterer den Gehalt des Metalles, und erhält man einen ansehnlichen Verlust, so kann dieser nur aus Sauerstoff bestehen, der mit einem Theile des Metalles eine Säure oder ein Oxyd gebildet hat.

Der Gang der Untersuchung der im Wasser auflöslichen Chlorverbindungen paßt, wie er oben angegeben worden ist, überhaupt für den größten Theil derselben; bei einigen muß der Gang der Untersuchung ein anderer sein. Es sollen die Verbindungen des Chlors nach und nach aufgeführt werden, deren Untersuchung einen andern Gang erfordert.

Bei der Analyse mehrerer im Wasser auflöslicher Chlorverbindungen ist es durchaus nöthig, daß man das entstandene Oxyd, oder die entstandene Sauerstoffsäure entfernt oder quantitativ bestimmt, bevor man aus der Auflösung durch Silberoxydauflösung das Chlor als Chlorsilber fällt. Wenn diese Verbindungen durch das Wasser in Oxyde oder Sauerstoffsäuren verwandelt werden, so findet oft der Fall statt, daß beim Hinzusetzen eines Ueberschusses von Silberoxydauflösung, neben dem Chlorsilber, eine Verbindung des Silberoxyds mit dem entstandenen Oxyde oder der entstandenen Säure gefällt wird. Diese Verbindung ist manchmal in hinzugesetzter freier Salpetersäure sehr schwer auflöslich; manchmal hingegen löst sie sich sehr leicht darin auf.

Trennung des Chlors vom Phosphor und Arsenik. — Werden beide Chlorverbindungen des Phosphors, so wie die Chlorverbindung des Arseniks, durch Wasser zersetzt, so braucht man nur zu der Auflösung, vor dem Zusatze der Silberoxydauflösung, eine hinreichende Menge von Salpetersäure hinzuzusetzen, damit das gefällte Chlorsilber frei von phosphorsaurem und arseniksaurem Silberoxyd bleibt. Auch selbst in der Auflösung des flüssigen Chlorphosphors, welcher der phosphorichten Säure analog zusammengesetzt ist, verhindert der Zusatz einer hinreichenden Menge von Salpetersäure, wenn nachher eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzugegan wird, die Reduction des Silbers durch die phosphorichte Säure. Da die Bestimmung der Säuren des Phosphors und des Arseniks mit Schwierigkeiten

erknüpft ist, besonders da, wegen Fällung des überschüssig zugesetzten Silberoxyds mittelst Chlorwasserstoffsäure, diese Säure die Bestimmung der Phosphorsäure, so wie auch die der arsenichten Säure erschwert (S. 301. und 35.), so bestimmt man in den flüchtigen Chlorverbindungen dieser Stoffe gewöhnlich nur die Menge des Chlors.

Trennung des Chlors vom Schwefel. — Aus den Verbindungen des Chlors mit dem Schwefel scheidet sich ein Theil desselben bei der Behandlung mit Wasser ab, der andere Theil verwandelt sich in unterschweflichte Säure, welche wiederum sich in schweflichte Säure und sich absetzenden Schwefel zersetzt. Es dauert sehr lange, ehe die Zersetzung der unterschweflichten Säure ganz vollendet ist. Will man in der vom Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit die darin enthaltene Chlorwasserstoffsäure mittelst einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd als Chlorsilber fällen, so erhält man gewöhnlich einen braunen Niederschlag, weil, ungeachtet einer langen Einwirkung des Wassers auf den Chlorschwefel, in der Flüssigkeit noch etwas unzersetzte unterschweflichte Säure enthalten ist, wodurch mit dem Chlorsilber auch Schwefelsilber gefällt wird. Man muß dann die erhaltene Mischung von Chlorsilber mit Schwefelsilber längere Zeit mit reiner Salpetersäure von mäßiger Stärke digeriren lassen, wodurch das Schwefelsilber oxydirt, das Chlorsilber hingegen nicht angegriffen wird. Dies ist besser, als die Mischung im noch feuchten Zustande mit Ammoniak zu übergießen, welches das Schwefelsilber nicht angreift, das Chlorsilber hingegen auflöst; aus der Auflösung in Ammoniak kann das Chlorsilber durch Übersättigung mittelst einer Säure wiederum gefällt werden. — Der Gehalt an Schwefel kann bei einer solchen Analyse nur durch den Verlust gefunden werden.

Weit genauer als der Gehalt des Chlors kann in den Verbindungen des Schwefels mit dem Chlor der Schwefelgehalt gefunden werden. Die beste Methode, densel-

ben zu bestimmen, ist, den Chlorschwefel, nachdem er auf die oben angeführte Methode abgewogen worden ist, in eine Flasche zu bringen, welche rauchende Salpetersäure enthält, und welche mit einem Glasstöpsel sehr gut verschlossen werden kann. Nachdem durch's Schütteln die Glaskugel zerbrochen ist, löst sich der Chlorschwefel in der Säure in kurzer Zeit sehr leicht und gewöhnlich ohne Schwefelrückstand auf, wenn derselbe nicht überschüssigen Schwefel enthält. Nach gehöriger Verdünnung mit Wasser und einer Digestion von einiger Zeit wird der Schwefel abfiltrirt, welcher sich ungelöst abgeschieden hat. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird die entstandene Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum gefällt, und die Schwefelmenge aus der erhaltenen schwefelsauren Baryterde berechnet. Den Chlorgehalt des Chlorschwefels findet man bei dieser Methode durch den Verlust; denn bei der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf den Chlorschwefel verwandelt sich nicht die ganze Menge desselben in Chlorwasserstoffsäure, und ein Theil des Chlors wird dann durch salpetersaure Silberoxydauflösung nicht als Chlorsilber gefällt.

Trennung des Chlors vom Selen. — Durch die Auflösungen der Verbindungen des Chlors mit dem Selen in Wasser bildet sich Chlorwasserstoffsäure und selenichte Säure. Bei dem Selenchlorür scheidet sich ein Theil des Selens ab, während ein anderer in selenichte Säure verwandelt wird. Man läßt das abgeschiedene Selen längere Zeit mit dem Wasser digeriren, weil es lange etwas Chlor behält, filtrirt es darauf auf einem kleinen gewogenen Filtrum und bestimmt die Menge desselben. — Aus der Auflösung der Chlorwasserstoffsäure und der selenichten Säure fällt man zuerst erstere vermittelst salpetersaurer Silberoxydauflösung als Chlorsilber, nachdem man vorher Salpetersäure zu der Auflösung gesetzt hat; man gießt darauf unmittelbar die Flüssigkeit vom Nie-

schlage ab. Man muß vermeiden einen zu großen Ueberschuß von Silberoxydauflösung anzuwenden, weil, besonders in nicht zu verdünnten Auflösungen, sich selenichtsaures Silberoxyd bildet, das im Wasser unlöslich und selbst in freier Salpetersäure sehr schwerlöslich ist.

Es ist deshalb nothwendig, den Niederschlag des Chlorsilbers mit heißer Salpetersäure und darauf mit heissem Wasser zu digeriren, die Flüssigkeit abzugießen, und dies so lange zu wiederholen, bis das Abfiltrirte nicht mehr durch hinzugesetzte Chlorwasserstoffsäure gelöst wird. Es dauert sehr lange, ehe auf diese Weise

Chlorsilber von jeder Spur von selenichtsaurem Silberoxyd gereinigt wird. Durch die oft wiederholten Digestionen mit heißer Salpetersäure ist es nicht zu vermeiden, daß eine Spur von Chlorsilber aufgelöst wird.

Aus der ersten vom Chlorsilber abgegossenen Flüssigkeit setzt sich häufig durch's Erkalten und längeres Stehen krystallisirtes selenichtsaures Silberoxyd ab, das durch Vermischung des spätern salpetersauren Aussüßungswassers, besonders beim Erwärmen, aufgelöst wird, worauf die Auflösung filtrirt werden kann. Man fällt darauf das durch Flüssigkeit zugesetzte Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure, und dann die selenichte Säure nach der S. 333. beschriebenen Methode.

Da durch die Schwerlöslichkeit des selenichtsauren Silberoxyds die Flüssigkeiten, welche selenichte Säure enthalten, sehr verdünnt sind, so ist es beschwerlich aus ihnen das Selen zu reduciren, wenn man sie nicht durch Abdampfen concentrirt. Hat man daher hinreichend von der zu untersuchenden Chlorverbindung, so ist es vortheilhaft, eine neue Menge bloß zur Bestimmung des Selen zu anzuwenden.

Da die Bestimmung des Chlorgehalts durch salpetersaure Silberoxydauflösung wegen der Bildung des selenichtsauren Silberoxyds einige Schwierigkeiten hat, so ist die Untersuchung auch auf die Weise eingerichtet

ben zu bestimmen, ist, den Chlorschwefel, nachdem er auf die oben angeführte Methode abgewogen worden ist, in eine Flasche zu bringen, welche rauchende Salpetersäure enthält, und welche mit einem Glasstöpsel sehr gut verschlossen werden kann. Nachdem durch's Schütteln die Glaskugel zerbrochen ist, löst sich der Chlorschwefel in der Säure in kurzer Zeit sehr leicht und gewöhnlich ohne Schwefelrückstand auf, wenn derselbe nicht überschüssigen Schwefel enthält. Nach gehöriger Verdünnung mit Wasser und einer Digestion von einiger Zeit wird der Schwefel abfiltrirt, welcher sich ungelöst abgeschieden hat. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird die entstandene Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum gefällt, und die Schwefelmenge aus der erhaltenen schwefelsauren Baryterde berechnet. Den Chlorgehalt des Chlorschwefels findet man bei dieser Methode durch den Verlust; denn bei der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf den Chlorschwefel verwandelt sich nicht die ganze Menge desselben in Chlorwasserstoffsäure, und ein Theil des Chlors wird dann durch salpetersaure Silberoxydauflösung nicht als Chlorsilber gefällt.

Trennung des Chlors vom Selen. — Durch die Auflösungen der Verbindungen des Chlors mit dem Selen in Wasser bildet sich Chlorwasserstoffsäure und selenichte Säure. Bei dem Selenchlorür scheidet sich ein Theil des Selens ab, während ein anderer in selenichte Säure verwandelt wird. Man läßt das abgeschiedene Selen längere Zeit mit dem Wasser digeriren, weil es lange etwas Chlor behält, filtrirt es darauf auf einem kleinen gewogenen Filtrum und bestimmt die Menge desselben. — Aus der Auflösung der Chlorwasserstoffsäure und der selenichten Säure fällt man zuerst erstere vermittelst salpetersaurer Silberoxydauflösung als Chlorsilber, nachdem man vorher Salpetersäure zu der Auflösung gesetzt hat; man gießt darauf unmittelbar die Flüssigkeit vom Nie-

derschlage ab. Man muß vermeiden einen zu großen Ueberschuß von Silberoxydauflösung anzuwenden, weil, besonders in nicht zu verdünnten Auflösungen, sich selenichtsaurer Silberoxyd bildet, das im Wasser unlöslich und selbst in freier Salpetersäure sehr schwerlöslich ist. Es ist deshalb nothwendig, den Niederschlag des Chlorsilbers mit heißer Salpetersäure und darauf mit heißem Wasser zu digeriren, die Flüssigkeit abzugießen, und dies so lange zu wiederholen, bis daß das Abfiltrirte nicht mehr durch hinzugesetzte Chlorwasserstoffsäure getrübt wird. Es dauert sehr lange, ehe auf diese Weise das Chlorsilber von jeder Spur von selenichtsauerm Silberoxyd gereinigt wird. Durch die oft wiederholten Digestionen mit heißer Salpetersäure ist es nicht zu vermeiden, daß eine Spur von Chlorsilber aufgelöst wird.

Aus der ersten vom Chlorsilber abgossenen Flüssigkeit setzt sich häufig durch's Erkalten und längeres Stehen krystallisirtes selenichtsaurer Silberoxyd ab, das durch Vermischung des spätern salpetersauren Ausfällungswassers, besonders beim Erwärmen, aufgelöst wird, worauf die Auflösung filtrirt werden kann. Man fällt darauf das überschüssig zugesetzte Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure, und dann die selenichte Säure nach der S. 333. angeführten Methode.

Da durch die Schwerlöslichkeit des selenichtsauen Silberoxyds die Flüssigkeiten, welche selenichte Säure enthalten, sehr verdünnt sind, so ist es beschwerlich aus ihnen das Selen zu reduciren, wenn man sie nicht durch Abdampfen concentrirt. Hat man daher hinreichend von der zu untersuchenden Chlorverbindung, so ist es vortheilhaft, eine neue Menge bloß zur Bestimmung des Selen anzuwenden.

Da die Bestimmung des Chlorgehalts durch salpetersaure Silberoxydauflösung wegen der Bildung des selenichtsauen Silberoxyds einige Schwierigkeiten hat, so kann die Untersuchung auch auf die Weise eingerichtet

werden, daß man in der wäßrigen Auflösung zuerst die selenichte Säure als Schwefelselen vermittelst Schwefelwasserstoffgas fällt, und aus diesem das Selen nach der S. 335. angegebenen Methode bestimmt. In der vom Schwefelselen abfiltrirten Flüssigkeit entfernt man jede Spur vom aufgelösten Schwefelwasserstoff durch etwas schwefelsaure Kupferoxydauflösung, worauf die Bestimmung des Chlors durch salpetersaure Silberoxydauflösung als Chlorsilber ohne alle Schwierigkeiten geschehen kann.

Trennung des Chlors vom Tellur. — Das Tellurchlorid wird durch das Wasser milchicht, indem sich tellurichte Säure abscheidet, welche durch die entstandene Chlorwasserstoffsäure nur zum kleinsten Theil aufgelöst wird. Setzt man indessen zum Wasser eine gehörige Menge verdünnter Schwefelsäure, so bleibt die tellurichte Säure aufgelöst. Man kann dann aus der Auflösung die entstandene Chlorwasserstoffsäure durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd als Chlorsilber fällen, und darauf, nach Abscheidung des überschüssigen Silberoxyds aus der filtrirten Flüssigkeit vermittelst Chlorwasserstoffsäure, die tellurichte Säure in derselben durch schweflichtsaures Ammoniak bestimmen. — Man hat bei der Bestimmung des Chlors hierbei nicht mit den Schwierigkeiten zu kämpfen, wie dies beim Chlorselen der Fall ist, da das tellurichtsäure Silberoxyd weit leicht löslicher in freien Säuren ist, als das selenichtsäure Silberoxyd.

Das Tellurchlorür setzt bei der Behandlung mit Wasser ein Gemenge von grauer Farbe ab, welches aus metallischem Tellur und aus tellurichter Säure besteht. Setzt man zum Wasser eine gehörige Menge von verdünnter Schwefelsäure, so bleibt nur fein zertheiltes schwarzes metallisches Tellur ungelöst zurück, welches durch ein gewogenes Filtrum filtrirt wird. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit kann man durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd die Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber

n, und darauf nach Abscheidung des überschüssigen Peroxyds die aufgelöste tellurichte Säure durch schwefelsaures Ammoniak bestimmen. Man erhält dann eben viel Tellur, als sich im Anfange des Versuches mechanisch abgeschieden hatte.

Trennung des Chlors vom Titan, Zinn und Zinnimon. — Setzt man zu einer Auflösung von Zinnchlorid oder Titanchlorid in Wasser, selbst wenn die Lösung durch Salpetersäure sauer gemacht worden ist, Silberoxydauflösung hinzu, so wird Zinnoxid-Silberoxyd, oder auch titansaures Silberoxyd, das sich durch Salpetersäure nicht gut auflösen läßt, neben dem Chlorhydrat gefällt. — Man muß daher durch die Auflösung des Zinnchlorids einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leiten, um das Zinnoxid als Schwefelzinn zu fällen. Da das dem Zinnoxid entsprechende Schwefelzinn durch Schwefelwasserstoffgas nicht schnell, und nur dann vollständig gefällt wird, wenn die Auflösung digerirt wird, durch leicht Spuren von Chlorwasserstoffsäure verunreinigt werden können, so muß die Fällung und die Digestion in einer Flasche geschehen, welche verkorkt werden kann. Wenn man zu der Auflösung etwas verdünnte Schwefelsäure gesetzt hat, so setzt sich das Schwefelzinn besser ab, und die Digestion in einer verschlossenen Flasche ist nicht nöthig. Wenn sich nun nach einer Zeit alles Schwefelzinn abgesetzt hat, wird es digerirt und auf die Weise quantitativ bestimmt, wie es §. 3. angegeben worden ist. In der vom Schwefelzinn digerirten Flüssigkeit wird nun die Menge des Chlors bestimmt. Da diese Auflösung aber noch Spuren von Schwefelwasserstoff enthalten kann, so müssen diese zerstört werden, weil sonst beim Zusatze von salpetrirter Silberoxydauflösung Chlorsilber, mit Schwefelgemengt, würde gefällt werden. Man setzt zu dem nach Abscheidung des Schwefelzinns, etwas einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd zu der Flüssigkeit.

sigkeit. Hierdurch wird der Schwefelwasserstoff zerstört, während sich Schwefelkupfer ausscheidet. Man filtrirt dieses Schwefelkupfer ab, und setzt dann zur abfiltrirten Flüssigkeit eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd. Aus der Menge des gefällten Chlorsilbers bestimmt man dann den Gehalt an Chlor in der zur Untersuchung angewandten Chlorverbindung.

Die Auflösung des Titanchlorids in Wasser ist etwas milchicht; dies rührt von etwas Titansäure her, welche bei der Vermischung des Titanchlorids mit Wasser durch die dadurch entwickelte Wärme ausgeschieden worden ist. Man fällt zuerst die Titansäure durch Ammoniak, wobei ein Ueberschuß des Fällungsmittels vermieden werden muß; darauf stellt man das Ganze so lange an einen sehr mäßig erwärmten Ort, bis man in der Flüssigkeit das Ammoniak nicht mehr durch den Geruch bemerken kann, und filtrirt dann die Titansäure. Die von der Titansäure abfiltrirte Flüssigkeit macht man durch Salpetersäure sauer, und fällt darauf mit salpetersaurer Silberoxydauflösung das Chlor als Chlorsilber.

Soll flüchtiges Antimonchlorid, welches der Antimonsäure entspricht, untersucht werden, so muß zu dem Wasser, durch welches die Chlorverbindung zersetzt werden soll, so viel Weinsteinsäure hinzugesetzt werden, daß nach der Zersetzung die Flüssigkeit klar bleibt. Man fällt dann zuerst die Antimonsäure durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelantimon; dies wird dann auf die Weise weiter untersucht, wie es S. 261. gezeigt worden ist. Die vom Schwefelantimon abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit etwas schwefelsaurer Kupferoxydauflösung, um die letzten Spuren von Schwefelwasserstoff zu zerstören, und fällt nach Abscheidung des Schwefelkupfers das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd.

Auf dieselbe Weise untersucht man die Chlorverbin-

g des Antimons, welche dem Antimonoxyd entspricht, ist die Auflösung derselben in Chlorwasserstoffsäure (Antimonyrum Antimonii). Bei der Untersuchung dieser Verbindung hat man weniger zu besorgen, daß während der Zersetzung durch Wasser ein Verlust entsteht. Das Abgehen derselben und das Auflösen in Wasser kann daher auf die gewöhnliche Weise geschehen, und man hat dabei nicht nöthig, jene Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten, welche S. 545. angegeben worden sind.

Trennung des Chlors von Molybdän und Wolfram. — Die Trennung der Chlorwasserstoffsäure von der Molybdänsäure in den wässrigen Auflösungen des Chlormolybdäns ist mit ähnlichen Schwierigkeiten verknüpft, wie die der Chlorwasserstoffsäure von der selenigen Säure (S. 550.), da das molybdänsaure Silberoxyd selbst in heifser Salpetersäure sehr schwerlöslich ist.

Man verfährt auf ähnliche Weise, wie bei der Untersuchung des Chlorselens. Das erhaltene geschmolzene Chlorsilber muß mit kohlensaurem Natron geschmolzen, die geschmolzene Masse mit Wasser bedeckt, das reducirte Silber abfiltrirt, die filtrirte Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht und mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt werden, um zu sehen, ob es rein von molybdänsaurem Silberoxyd sei. Ist es mit verunreinigt gewesen, so erhält man in der Auflösung einen braunen Niederschlag von Schwefelmolybdän.

Will man aus der Auflösung des Chlormolybdäns durch Wasser die Auflösung zuerst mit Schwefelwasserstoffwasser behandeln, um die Molybdänsäure als braunes Schwefelmolybdän zu bestimmen, und in der abfiltrirten Flüssigkeit die Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber abzuweisen, so stößt man auch auf Schwierigkeiten, die darin bestehen, daß es schwer ist, aus der Auflösung die Molybdänsäure vollständig als Schwefelmolybdän zu fällen. Man verfährt wie S. 282. angeführt worden ist, ver-

siehe 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100. 101. 102. 103. 104. 105. 106. 107. 108. 109. 110. 111. 112. 113. 114. 115. 116. 117. 118. 119. 120. 121. 122. 123. 124. 125. 126. 127. 128. 129. 130. 131. 132. 133. 134. 135. 136. 137. 138. 139. 140. 141. 142. 143. 144. 145. 146. 147. 148. 149. 150. 151. 152. 153. 154. 155. 156. 157. 158. 159. 160. 161. 162. 163. 164. 165. 166. 167. 168. 169. 170. 171. 172. 173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182. 183. 184. 185. 186. 187. 188. 189. 190. 191. 192. 193. 194. 195. 196. 197. 198. 199. 200. 201. 202. 203. 204. 205. 206. 207. 208. 209. 210. 211. 212. 213. 214. 215. 216. 217. 218. 219. 220. 221. 222. 223. 224. 225. 226. 227. 228. 229. 230. 231. 232. 233. 234. 235. 236. 237. 238. 239. 240. 241. 242. 243. 244. 245. 246. 247. 248. 249. 250. 251. 252. 253. 254. 255. 256. 257. 258. 259. 260. 261. 262. 263. 264. 265. 266. 267. 268. 269. 270. 271. 272. 273. 274. 275. 276. 277. 278. 279. 280. 281. 282. 283. 284. 285. 286. 287. 288. 289. 290. 291. 292. 293. 294. 295. 296. 297. 298. 299. 300. 301. 302. 303. 304. 305. 306. 307. 308. 309. 310. 311. 312. 313. 314. 315. 316. 317. 318. 319. 320. 321. 322. 323. 324. 325. 326. 327. 328. 329. 330. 331. 332. 333. 334. 335. 336. 337. 338. 339. 340. 341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 348. 349. 350. 351. 352. 353. 354. 355. 356. 357. 358. 359. 360. 361. 362. 363. 364. 365. 366. 367. 368. 369. 370. 371. 372. 373. 374. 375. 376. 377. 378. 379. 380. 381. 382. 383. 384. 385. 386. 387. 388. 389. 390. 391. 392. 393. 394. 395. 396. 397. 398. 399. 400. 401. 402. 403. 404. 405. 406. 407. 408. 409. 410. 411. 412. 413. 414. 415. 416. 417. 418. 419. 420. 421. 422. 423. 424. 425. 426. 427. 428. 429. 430. 431. 432. 433. 434. 435. 436. 437. 438. 439. 440. 441. 442. 443. 444. 445. 446. 447. 448. 449. 450. 451. 452. 453. 454. 455. 456. 457. 458. 459. 460. 461. 462. 463. 464. 465. 466. 467. 468. 469. 470. 471. 472. 473. 474. 475. 476. 477. 478. 479. 480. 481. 482. 483. 484. 485. 486. 487. 488. 489. 490. 491. 492. 493. 494. 495. 496. 497. 498. 499. 500. 501. 502. 503. 504. 505. 506. 507. 508. 509. 510. 511. 512. 513. 514. 515. 516. 517. 518. 519. 520. 521. 522. 523. 524. 525. 526. 527. 528. 529. 530. 531. 532. 533. 534. 535. 536. 537. 538. 539. 540. 541. 542. 543. 544. 545. 546. 547. 548. 549. 550. 551. 552. 553. 554. 555. 556. 557. 558. 559. 560. 561. 562. 563. 564. 565. 566. 567. 568. 569. 570. 571. 572. 573. 574. 575. 576. 577. 578. 579. 580. 581. 582. 583. 584. 585. 586. 587. 588. 589. 590. 591. 592. 593. 594. 595. 596. 597. 598. 599. 600. 601. 602. 603. 604. 605. 606. 607. 608. 609. 610. 611. 612. 613. 614. 615. 616. 617. 618. 619. 620. 621. 622. 623. 624. 625. 626. 627. 628. 629. 630. 631. 632. 633. 634. 635. 636. 637. 638. 639. 640. 641. 642. 643. 644. 645. 646. 647. 648. 649. 650. 651. 652. 653. 654. 655. 656. 657. 658. 659. 660. 661. 662. 663. 664. 665. 666. 667. 668. 669. 670. 671. 672. 673. 674. 675. 676. 677. 678. 679. 680. 681. 682. 683. 684. 685. 686. 687. 688. 689. 690. 691. 692. 693. 694. 695. 696. 697. 698. 699. 700. 701. 702. 703. 704. 705. 706. 707. 708. 709. 710. 711. 712. 713. 714. 715. 716. 717. 718. 719. 720. 721. 722. 723. 724. 725. 726. 727. 728. 729. 730. 731. 732. 733. 734. 735. 736. 737. 738. 739. 740. 741. 742. 743. 744. 745. 746. 747. 748. 749. 750. 751. 752. 753. 754. 755. 756. 757. 758. 759. 760. 761. 762. 763. 764. 765. 766. 767. 768. 769. 770. 771. 772. 773. 774. 775. 776. 777. 778. 779. 780. 781. 782. 783. 784. 785. 786. 787. 788. 789. 790. 791. 792. 793. 794. 795. 796. 797. 798. 799. 800. 801. 802. 803. 804. 805. 806. 807. 808. 809. 810. 811. 812. 813. 814. 815. 816. 817. 818. 819. 820. 821. 822. 823. 824. 825. 826. 827. 828. 829. 830. 831. 832. 833. 834. 835. 836. 837. 838. 839. 840. 841. 842. 843. 844. 845. 8

der Wolframsäure von der Gl.

Aus dem ... zur Auflösung des Chlorwolframs.

dann schwierig, daß man sich begeben

geringer Säure zu bestimmen, was ist

— verstehen kann, daß man die M

...ans mit Ammoniak übersättigt.

heißt, und die trockene Masse gibt

die ... zurückbleibt. Würde man die ...

Lösung des Chlorwolframs durch Salp

...so würde Wolframsäure, aber nicht

derselben, gefällt werden, und wie

Flüssigkeit salpetersaure Silberoxyd

...etzt werden, so würde Chlorsilber mit w

oxyd niedergeschlagen werden, wenn

Salpetersäure zu trennen sind.

Abweichende Chloride muß ammoniakalisch

... und zwar muß man unmittelbar nach

das Chlorids mit Wasser Ammoniak hinzugeben.

... durch Einwirkung der freien Chlorwasser-

und Chromsäure sich nicht Chlor bilde. Man

die ammoniakalische Auflösung durch Sal

zuer und versetzt sie mit salpetersaurer

zuzug. Mit dem Chlorsilber fällt häufig be-

es nicht zu verdünnten Auflösungen, schwerlös-

saures Silberoxyd, das aber durch verdünnte

... und heißes Wasser leicht aufgelöst werden

aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit

... das überschüssige Silberoxyd durch Schwefel

Sulfidgas fallen, wodurch auch die Chromsäure

... und reducirt wird, welches durch Ammoniak ge-

... kann.

Bestimmung des Chlors in unlöslichen Ver-

bindungen. — Einige chlorhaltige Verbindungen sind in Wasser unlöslich, doch lösen sich mehrere von diesen in Säuren auf. Es ist dies bei manchen Verbindungen von Chlormetallen mit Metalloxyden der Fall. Hat man eine solche Verbindung zu untersuchen, so löst man sie in einer Säure auf, verdünnt die Auflösung mit Wasser, und versetzt sie mit einer Silberoxydauflösung, um auf dieselbe Weise durch Fällung von Chlorsilber den Chlorgehalt zu bestimmen, wie bei den in Wasser auflöslichen Chlorverbindungen. Als Auflösungsmittel nimmt man gewöhnlich Salpetersäure. Wenn die Verbindung hierdurch in der Kälte aufgelöst wird, so ist die Anwendung dieser Säure von keinem Nachtheile. Wenn indessen die Auflösung nur in der Wärme geschieht, so kann sich leicht ein kleiner Theil des Metalles, das mit dem Chlor verbunden ist, durch die Salpetersäure oxydiren und Chlor ausgetrieben werden. Dies geschieht jedoch nur in sehr wenigen Fällen, vorzüglich dann, wenn man die Chlorverbindung mit einem grossen Ueberschusse von Salpetersäure bis zur Trockniss abdampft, wodurch man überhaupt sehr viele Chlormetalle in salpetersaure Oxyde verwandeln kann. Hat man die Verbindung durch warme Digestion mit nicht concentrirter, sondern mit verdünnter Salpetersäure in einer Flasche mit eingeriebenem Glasstöpsel aufgelöst, und diese erst nach völligem Erkalten geöffnet, so wird man, nach Verdünnung mit Wasser, durch salpetersaure Silberoxydauflösung wohl fast immer die ganze Menge des Chlors als Chlorsilber erhalten.

Einige in Wasser unlösliche Chlormetalle lösen sich auch in verdünnten Säuren nicht auf, wie z. B. Chlorsilber und Quecksilberchlorür. Will man in einer kleinen Quantität von Chlorsilber die Menge des Silbers mit Genauigkeit bestimmen, so muss man es in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzen; es wird dadurch regulinisches Silber gebildet, während Chlorwasserstoffgas entweicht. Man bedient sich hierzu eines solchen Appa-

rates, wie S. 116. abgebildet ist; das Chlorsilber wird in die Kugel *g* gelegt und mit dieser gewogen. Man entwickelt auf die gewöhnliche Weise das Wasserstoffgas; es verwandelt sich das Chlorsilber schon bei einer nicht sehr starken Hitze in metallisches Silber. Wenn kein Chlorwasserstoffgas mehr entweicht, was man daran sehen kann, daß keine weiße Nebel mehr erzeugt werden, wenn man einen Glasstab, mit Ammoniak befeuchtet, an die Mündung der Glasröhre von der Glaskugel *g* hält, so läßt man das Ganze erkalten und wägt das metallische Silber. — Auf dieselbe Weise kann man überhaupt die meisten der Chlormetalle, deren Oxyde durch Erhitzung in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas in Metalle verwandelt werden, behandeln. Es ist dabei nur zu bemerken, daß zur Reduction der Chlormetalle durch Wasserstoffgas eine etwas größere Hitze erfordert wird, als zur Reduction der Oxyde. Von den häufiger vorkommenden Chlormetallen pflegt man indessen nur das Chlorblei noch auf diese Weise zu behandeln, wenn man es wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht in Wasser auflösen will. Bei der Reduction des Chlorbleies durch Wasserstoffgas muß indessen eine möglichst geringe Hitze angewandt werden, weil sich bei stark erhöhter Temperatur etwas davon verflüchtigen kann.

Man bestimmt auf diese Weise gewöhnlich nur die Menge des Metalles; die der gebildeten Chlorwasserstoffsäure kann man auf die Weise erhalten, daß man die vom Metall abgeleiteten Gase in verdünntes Ammoniak leitet, und aus der Auflösung, nach Uebersättigung derselben vermittelst Salpetersäure, die Chlorwasserstoffsäure durch salpetersaure Silberoxydauflösung fällt. Hat man indessen das Wasserstoffgas nicht sehr langsam über die Verbindung geleitet, so kann leicht etwas Chlorwasserstoffgas mit den Blasen des Wasserstoffgases entweichen sein.

Man kann das Chlorsilber noch auf eine andere Weise zerlegen und darin die Menge des Silbers quan-

ativ bestimmen. Es wird in einem kleinen Porcellantiegel mit dem doppelten Gewichte an kohlenisaurem Natron, oder, was besser ist, mit dem doppelten Gewichte einer Mischung von 5 Theilen kohlenisaurem Kali und 1 Theilen kohlenisaurem Natron zusammengemengt und über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge erhitzt. Das Silber wird dadurch schon vollständig, unter Entwicklung von Kohlensäuregas, reducirt, wenn auch das Kali nicht ganz in Fluß kommt. Wenn kein Brausen bemerkbar wird, läßt man den Porcellantiegel vollständig erkalten, und behandelt die geglühte Masse mit Wasser. Das Silber bleibt dann im fein zertheilten Zustande ungelöst zurück; es wird abfiltrirt, ausgetüfcht, gewaschen und gewogen. Diese Methode wird mit vielem Vortheil angewandt, wenn es nicht angeht, das geschmolzene Chlorsilber in eine Glaskugel zu bringen; sie ist besonders dann vortheilhaft, wenn man bei einer Analyse das erhaltene Chlorsilber in einem Porcellantiegel aufschmelzen und darauf gewogen hat, und nun bestimmen will, ob das Chlorsilber ganz rein ist. Es wird hierauf mit kohlenisaurem Alkali überschüttet und geglüht, darauf sich dann leicht aus der Menge des erhaltenen Silbers ersehen läßt, ob das zur Untersuchung angewandte Chlorsilber die richtige Zusammensetzung hatte oder nicht.

Aus der vom reducirten Silber abfiltrirten Flüssigkeit kann nach Uebersättigung derselben vermittelst Salpetersäure durch salpetersaure Silberoxydauflösung das Silber als Chlorsilber gefällt werden.

Um das Quecksilberchlorür zu zerlegen, braucht man nur mit einer Auflösung von reinem Kali zu digeriren. Die vom Quecksilberoxydul abfiltrirte Flüssigkeit enthält Silber als Chlorkalium. Man macht die Auflösung durch Salpetersäure sauer, und versetzt sie mit der salpetersauren Silberoxydauflösung, um das Silber als Chloridsilber zu fällen. Aus dem erhaltenen Quecksilberoxy-

dul könnte man auf verschiedene Weise die Menge des Quecksilbers bestimmen; es ist indessen besser, eine neue Quantität des Quecksilberchlorürs im gepulverten Zustande mit Chlorwasserstoffsäure und mit einer Auflösung von phosphorichter Säure zu behandeln, um auf die Weise, wie es S. 172. gezeigt worden ist, die Menge des metallischen Quecksilbers zu bestimmen.

Zersetzung der Chlorverbindungen mittelst Schwefelwasserstoffgas. — Mehrere in Wasser und in Säuren unlösliche Verbindungen von Chlor mit solchen Metallen, die aus ihren Auflösungen vollständig durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle gefällt werden, können auf die Weise untersucht werden, daß man eine gewogene Menge davon im fein gepulverten Zustande in einer Flasche, die verschlossen werden kann, mit Wasser mengt, und durch das Gemenge einen Strom von Schwefelwasserstoffgas so lange leitet, bis nichts mehr davon absorbiert wird. Das Metall verwandelt sich dadurch in Schwefelmetall, und das Chlor in Chlorwasserstoffsäure, welche sich auflöst. Man filtrirt das Schwefelmetall, und setzt zu der abfiltrirten Flüssigkeit eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, wodurch wegen des aufgelösten Schwefelwasserstoffs Schwefelkupfer gefällt wird. Man filtrirt dies ab, und fällt aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch salpetersaure Silberoxydauflösung Chlorsilber. Aus dem erhaltenen Schwefelmetall und dem Chlorsilber kann die Zusammensetzung der Substanz bestimmt werden. — Es ist hierbei nothwendig, daß, nachdem man einige Zeit Schwefelwasserstoffgas durch das Gemenge geleitet hat, man dasselbe umschüttelt, damit alle Theile der gepulverten Substanz mit dem Schwefelwasserstoffgas in Berührung kommen. Ob kein Gas mehr absorbiert wird, sieht man daran, daß, nachdem man das Gemenge längere Zeit geschüttelt hat, es doch noch nach Schwefelwasserstoffgas riecht.

Zersetzung der Chlorverbindungen ver-
mit-

mittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniak oder Schwefelbaryum. — Man kann die in Wasser unlöslichen Chlorverbindungen noch auf eine andere Weise untersuchen, welche auch bei den Chlorverbindungen angewandt werden kann, deren Metalle aus neutralen Auflösungen durch auflösliche Schwefelverbindungen vollständig als Schwefelmetalle gefällt werden können, wie dies der Fall beim Mangan, Eisen, Zink und Kobalt ist. Man übergießt eine gewogene Menge der zu untersuchenden Chlorverbindung mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, oder mit einer Auflösung von Schwefelbaryum, oder einer anderen auflöslichen Schwefelverbindung. Dies geschieht am besten in einer Flasche, die verschlossen werden kann, damit das Ganze einer sehr gelinden Digestionswärme ausgesetzt werden kann. Nachdem das entstandene Schwefelmetall abfiltrirt worden ist, zersetzt man die abfiltrirte Flüssigkeit, welche Chlorwasserstoff-Ammoniak, oder Chlorbaryum und überschüssig zugesetztes Schwefelwasserstoff-Ammoniak, oder Schwefelbaryum enthält, vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure, und setzt darauf, um allen Schwefelwasserstoff aus der Flüssigkeit zu entfernen, eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd hinzu. Nach dem Filtriren fällt man aus der Flüssigkeit durch eine salpetersaure Silberoxydauflösung Chlorsilber, und bestimmt daraus die Menge des Chlors, das in der zur Untersuchung angewandten Substanz enthalten war.

Zersetzung der Chlorverbindungen vermittelst Schwefelsäure. — Aus den meisten nicht flüchtigen Chlormetallen, die man im festen Zustande untersucht, kann man auf dieselbe Weise, wie bei den Fluorverbindungen, durch concentrirte Schwefelsäure das Chlor als Chlorwasserstoffgas verjagen, und dann aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Oxyds die Menge des Metalles berechnen, das mit dem Chlor verbunden war; der Gehalt an Chlor ergibt sich dann aus dem Verluste. — Sehr viele dieser Chlormetalle werden erst

bei Anwendung von Hitze durch die Schwefelsäure zersetzt; andere lassen sich indessen gar nicht dadurch zerlegen, und noch andere werden auf eine solche Weise zerlegt, daß die quantitative Bestimmung des mit dem Chlor verbundenen Metalles nicht dadurch bewerkstelligt werden kann. Quecksilberchlorid wird durch Schwefelsäure, selbst in der Wärme, gar nicht zersetzt; Quecksilberchlorür wird in der Wärme durch Schwefelsäure, unter Entwicklung von schweflichter Säure, in Quecksilberchlorid und in schwefelsaures Quecksilberoxyd verwandelt; Chlorgold hinterläßt bei der Behandlung mit Schwefelsäure in der Wärme metallisches Gold, während sich Chlor und Chlorwasserstoffgas entwickeln; und Zinnchlorür desoxydirt die Schwefelsäure. Die übrigen häufiger vorkommenden Chlormetalle werden durch die Schwefelsäure mehr oder weniger leicht, unter Entwicklung von Chlorwasserstoffgas, in schwefelsaure Oxyde verwandelt. Am schwersten geschieht dies vielleicht beim Chlorsilber; es verwandelt sich dies erst nach wiederholter Behandlung mit Schwefelsäure in der Wärme in schwefelsaures Silberoxyd.

Trennung flüchtiger Chlormetalle von nicht flüchtigen. — Mehrere flüchtige Chlormetalle bilden mit den Chlorverbindungen der Metalle, deren Oxyde starke Basen sind, Doppelverbindungen, in welchen oft durch Erwärmung die flüchtigen Chlorverbindungen von den nicht flüchtigen getrennt werden können. v. Bonsdorff (Poggendorff's Annalen, Bd. XVII. S. 115.) bediente sich dieser Methode, um die Doppelverbindungen, welche das Quecksilberchlorid mit Chlormetallen bildet, zu analysiren. Er bediente sich dazu eines sehr einfachen Apparates, der aus einem, aus einer Glasröhre von $\frac{1}{2}$ Zoll im Durchmesser geblasenen Kölbchen bestand, welches 6 Zoll lang war, eine Kugel am einen Ende, und eine kugelförmige Erweiterung am oberen Theile hatte, auch am offenen Ende etwas ausgezo-

gen worden war, so daß hier die Mündung ungefähr $\frac{1}{4}$ Zoll im Durchmesser hielt.

Die Analyse wurde auf eine Weise bewerkstelligt, die zwar auf den ersten Blick nur annähernd scheinen kann, die aber, sorgfältig durchgeführt, genaue und zuverlässige Resultate lieferte. Nachdem die zu untersuchende Verbindung in den tarirten Apparat gethan und gewogen worden war, wurde in die Mündung desselben ein nicht ganz dicht schließender Korkstöpsel eingesteckt. Durch gelinde Erwärmung der Kugel durch eine Lampe trieb man zuerst das Krystallwasser aus, damit es sich in dem oberen Theile des Kolbens sammelte, wo es durch die erwähnte Erweiterung am Zurückfließen gehindert wurde. Dieses Wasser wurde durch Fließpapier fortgenommen, oder auch durch sehr gelinde Erwärmung fortgetrieben, wobei entweder nichts, oder ein kaum merklicher Anflug von Quecksilberchlorid auf der untern Seite des Kolbens zurückblieb. Nachdem die Mündung wiederum durch einen Pfropfen verschlossen worden war, wurde durch eine abermalige Erhitzung der Kugel das noch zurückgebliebene Wasser völlig ausgetrieben, und auch aus dem oberen Theile völlig verjagt. Bei Wägung des erkalteten Apparates ergab sich dann das Gewicht des Wassers aus dem Verluste. Unter steter Verschliefung der Mündung durch einen Pfropfen, wie zuvor, wurde darauf das Quecksilberchlorid durch stärkere Erhitzung in die Höhe getrieben, so daß sich der größte Theil des Sublimats noch unterhalb der kugelförmigen Erweiterung sammelte. Bei abermaliger Wägung des erkalteten Apparates fand sich dann niemals etwas vom Sublimate verflüchtigt. Durch einen Schnitt zwischen der Kugel und dem Theile der Röhre, wo das Sublimat saß, konnte man nun leicht beide Chlorverbindungen trennen und jedes wägen. Da indessen dem Quecksilberchlorid noch ein oder einige Milligrammen Wasser anhängen

konnten, so befreite man dasselbe davon auf die Weise, daß man es über concentrirter Schwefelsäure trocknete. Wenn die rückständige Chlorverbindung ein Glühen beim Zutritt der Luft vertragen konnte, so geschah dies mit der abgeschnittenen Kugel des Kolbens. Wenn dieselbe vor und nach dem Glühen gewogen wurde, so erfuhr man, ob noch etwas Quecksilberchlorid zurückgeblieben war.

Trennung des Chlors von der Kohle. — Auf eine ganz andere Weise, wie alle angeführte Chlorverbindungen, werden die in Wasser unlöslichen Verbindungen des Chlors mit Kohle untersucht. Man behandelt eine kleine gewogene Menge derselben mit Kupferoxyd auf eine Weise, wie es im 53sten Abschnitt beschrieben werden soll, und bestimmt die Menge der erhaltenen Kohlensäure, woraus sich die der Kohle, und durch den Verlust die des Chlors ergibt.

Es sind die Chlormetalle oft in größeren, oft aber auch in sehr kleinen Mengen in andern, in der Natur vorkommenden Verbindungen enthalten, wie z. B. in Fluorverbindungen, in arseniksauren, phosphorsauren, kohlensauren und kieselsauren Verbindungen.

Trennung des Chlors in kieselsauren Verbindungen. — Wenn kieselsaure Verbindungen Chlormetalle enthalten und sich durch Säuren zersetzen lassen, so behandelt man sie in der Kälte mit Salpetersäure. Wird die Verbindung nur in der Wärme durch Säuren zerlegt, so muß man sie damit in einer Flasche, die mit einem Glasstöpsel verschlossen wird, digeriren lassen. Es wird dann zuerst die ausgeschiedene Kieselsäure abfiltrirt, und darauf zu der abfiltrirten Flüssigkeit salpetersaure Silberoxydauflösung gesetzt, um das Chlor zu fällen. Aus der vom Chlorsilber getrennten Flüssigkeit scheidet man zuerst durch Chlorwasserstoffsäure das überschüssig hinzugesetzte Silberoxyd ab, und bestimmt dann die Menge der übrigen Basen, die noch zugegen sind, nach den frü-

angegebenen Methoden. Zu diesen in der Natur vorkommenden Verbindungen gehört der Sodalith, Eudialith, Pyrosmalith.

Lassen sich kiesel-saure Verbindungen, die Chlormetalle enthalten, durch Säuren nicht zersetzen, so muß man mit kohlensaurem Alkali glühen. Die geglühte Masse mit Wasser behandelt, wodurch kohlensaures Alkali und Chlorkalium oder Chlornatrium aufgelöst werden.

Man übersättigt dann die Auflösung mit Salpetersäure, und fällt das Chlor durch salpetersaure Silberoxydauflösung.

Trennung des Chlors in Fluorverbindungen, so wie in arseniksauren, phosphorsauren und kohlensauren Verbindungen. — Die Analyse der Fluorverbindungen, so wie der arseniksauren, phosphorsauren und kohlensauren Verbindungen, welche Fluormetalle enthalten, geschieht auf die Weise, daß man eine abgewogene Menge davon, wenn es sein kann, in der Salpetersäure auflöst, die Auflösung mit Wasser dünn macht und mit salpetersaurer Silberoxydauflösung versetzt. Es ist gut, zur Bestimmung des Chlors, in allen diesen Verbindungen eine besonders abgewogene Menge zu anzuwenden. Die Fluorverbindungen müssen in einem Platingefäße aufgelöst werden, in welchem man sie mit Wasser verdünnt und durch salpetersaure Silberoxydauflösung Chlorsilber fällt. Wenn nur eine höchst geringe Menge des Fluormetalles zugegen ist, kann die Zersetzung auch in gläsernen Gefäßen zersetzt werden. Enthält eine solche Verbindung nur eine sehr geringe Menge Fluormetall, und ist in derselben zugleich eine große Menge Phosphorsäure, welche sich nicht mit großer Genauigkeit bestimmen läßt, vorhanden, so ist es nicht möglich, den Gehalt an Fluor unmittelbar zu bestimmen. Dies ist z. B. bei mehreren Varietäten des Apatits der Fall. Man bestimmt dann in zwei verschiedenen abgewogenen Proben die Quantität des Chlors und die der Basen,

chemischer Hinsicht, ist die Analyse der unteren Salze. Besonders hat man die Auflösungs-
 unterchlorichtsauren Natrons und Kali's, gemengt
 atrium und Chlorkalium, und ganz vorzüglich
 chlorichtsaure Kalkerde, gemengt mit Chlorcal-
 Kalkhydrat, — welche Verbindung gewöhn-
 kalk genannt wird, — oft zu untersuchen, da
 Bindungen als Bleichmittel und als Zerstörungs-
 Miasmen häufig gebraucht werden, und es des-
 g ist, zu wissen, eine wie große Menge Chlor
 handlung mit Säuren entwickeln. Was die
 ng des Chlorkalks, oder vielmehr die Bestim-
 Chlors betrifft, welches von einer gewogenen
 Chlorkalks bei Behandlung mit Säuren ent-
 d, so hat Gay-Lussac früher (*Annales de*
de Physique, T. XXVI. pag. 162.) ein Ver-
 für technische Zwecke angegeben. Dieses
 in, daß man eine gewogene Menge des Chlor-
 einer bestimmten Menge Wasser zerreibt, und
 bestimmte Menge einer mit Wasser verdün-
 ng von Indigo in Schwefelsäure entfärbt. Die
 er geringere Menge der entfärbten Indigoauf-
 immt die Menge des Chlors, welche durch die
 re der Indigoauflösung aus dem Chlorkalke
 n wird. Wenn man jedoch nicht die gehö-
 ht hierbei gebraucht, so giebt dieses Verfah-
 ichere Resultate. Es verändert sich nämlich
 asser verdünnte Indigoauflösung, wenn sie län-
 aufbewahrt wird; auch entweicht zuweilen et-
 das durch die Schwefelsäure der Indigoauf-
 der Verbindung ausgetrieben wird, ehe es den
 ärbt. Dies ist der Fall, wenn die Mengung
 n geschieht. Der Erfolg des Resultats hängt
 diesem Verfahren sehr von der größeren oder
 Geschwindigkeit ab, mit welcher beide Flüs-
 mischt werden.

Marezeau (Poggendorff's Annalen, Bd. XXII. S. 273.) hat deshalb eine andere Methode angegeben, um für technische Zwecke den Chlorkalk auf die Menge des Chlors zu untersuchen, welches aus demselben durch Säuren entwickelt wird. Es besteht dasselbe darin, daß man eine gewogene Menge des zu untersuchenden Chlorkalks mit einer bestimmten Menge Wassers zerreibt, und davon vorsichtig nach und nach so viel zu einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul setzt, dessen Gehalt an Quecksilber man kennt, und welche mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure im Uebermaasse vermischt ist, daß der durch die Chlorwasserstoffsäure entstandene Niederschlag von Quecksilberchlorür vollständig verschwunden ist. Das Quecksilberchlorür, dessen Menge man durch den Gehalt der Quecksilberoxydauflösung kennt, gebraucht eben so viel Chlor, als es enthält, um in Quecksilberchlorid verwandelt und im Wasser gelöst zu werden.

Gay-Lussac hat in neueren Zeiten (*Annales de Chimie et de Physique*, T. LX. pag. 225.) die Methoden, den Chlorkalk zu untersuchen, noch mehr vervollkommenet, und außer den bekannten Methoden, mittelst Indigo- und salpetersaurer Quecksilberoxydauflösung die Untersuchung zu bewerkstelligen, noch zwei neue Mittel dazu in Anwendung gebracht, nämlich die arsenichte Säure und das Kaliumeisencyanür, welche beide in Auflösungen sich nicht, wie die Indigoauflösung, verändern, und daher lange aufbewahrt werden können. Die richtige Anwendung dieser neuen Methoden ist an dem angeführten Orte so ausführlich und vortrefflich beschrieben, daß hier nur darauf hingewiesen zu werden braucht.

Wenn der Chlorkalk bloß aus unterchlorigsaurem Kalkerde, gemengt mit der Menge von Chlorcalcium, die bei der Bereitung desselben entstehen muß, besteht, so kann die Menge des Chlors, welche durch Säuren daraus entwickelt wird, wohl bei wissenschaftlichen Unter-

in sehr verdünnter Salpetersäure auflöst, und die Auflösung mit salpetersaurer Silberoxydauflösung versetzt, so wird sowohl das Chlor der Chlorverbindung, als auch das der chlorsauren Verbindung als Chlorsilber gefällt. Man braucht nun bloß im Chlorsilber den Gehalt an Chlor zu bestimmen, und die schon bekannte Menge des Chlors in der Chlorverbindung davon abzuziehen. Man findet auf diese Weise den Gehalt an Chlor in der chlorsauren Verbindung, woraus sich leicht die Menge der Chlorsäure berechnen läßt.

L. Brom.

Bestimmung des Broms. — In seinen Verbindungen mit Metallen und mit Wasserstoff kann das Brom ganz auf dieselbe Weise mittelst salpetersaurer Silberoxydauflösung bestimmt werden, wie das Chlor in seinen Verbindungen (S. 543.). Man behandelt, löst sich die Bromverbindung in Wasser auf, die Auflösung ganz wie die der entsprechenden Chlorverbindungen; das erhaltene Bromsilber scheidet sich auf dieselbe Weise wie das Chlorsilber aus, wird nach dem Trocknen auf dieselbe Weise wie dieses geschmolzen, und aus dem Gewichte desselben das des Broms berechnet.

In flüchtigen Bromverbindungen wird das Brom auch auf dieselbe Weise bestimmt, wie in den entsprechenden flüchtigen Chlorverbindungen das Chlor (S. 544.). Die flüchtigen Bromverbindungen sind minder flüchtig als die entsprechenden des Chlors. — Auch in unlöslichen Bromverbindungen wird das Brom, wie das Chlor, in unlöslichen Chlorverbindungen abgeschieden (S. 557.). — Die Trennung der flüchtigen Brommetalle von nicht flüchtigen geschieht ebenfalls wie bei den entsprechenden Chlorverbindungen (S. 562.).

Auch durch Schwefelsäure können die Bromverbindungen wie die Chlorverbindungen zerlegt und aus dem

erhaltenen schwefelsauren Oxyd die Menge des Broms berechnet werden (S. 561.).

Da bei der Zersetzung der Brommetalle durch Schwefelsäure Bromwasserstoffgas, schweflichte Säure und Brom entwickelt werden, so muß man die Zersetzung nicht in einem Platintiegel, sondern in einer Porcellanschale, oder in einem Porcellantiegel bewirken. Einige Brommetalle werden indessen durch die Schwefelsäure nicht zersetzt, wie z. B. das Quecksilberbromid.

Soll freies Brom seiner Quantität nach bestimmt werden, so geschieht dies auf eine ähnliche Weise, wie beim freien Chlor (S. 542.). Man behandelt es, es mag nun rein, mit Wasser gemengt, oder in demselben aufgelöst sein, vorsichtig mit einem Ueberschusse von Ammoniak, wodurch alles Brom unter Entbindung von Stickstoffgas sich in Bromwasserstoff-Ammoniak verwandelt. Durch die starke Einwirkung können leicht, bei Mangel an Vorsicht, einige Nebel von Bromwasserstoff-Ammoniak entweichen. Die Auflösung wird nach gehöriger Verdünnung mit Wasser durch Salpetersäure sauer gemacht, und das Brom als Bromsilber, mittelst salpetersaurer Silberoxydauflösung, gefällt.

Trennung des Broms vom Chlor. — Es ist, wie man aus dem so eben Angeführten ersieht, sehr leicht, das Brom mit großer Genauigkeit in seinen Verbindungen zu bestimmen, wenn dieselben rein und nicht in andern Verbindungen enthalten sind. Aber diese Bestimmung des Broms hat bei weitem weniger Interesse, als die, wenn die Verbindungen mit Chlorverbindungen zusammen vorkommen, was am häufigsten der Fall ist.

Da Chlor und Brom und die entsprechenden Verbindungen beider so große Aehnlichkeit haben, so kennt man noch keine genaue Abscheidung des Broms vom Chlor, und die Bestimmung des erstern muß in den meisten Fällen auf mittelbare Weise geschehen.

Eine sichere Methode der Bestimmung des Broms,

wenn die Verbindung desselben mit Chlorverbindungen gemeinschaftlich vorkommt, ist folgende: Man fällt aus der Auflösung unter den gehörigen Vorsichtsmaafsregeln, vermittelst salpetersaurer Silberoxydauflösung, gemeinschaftlich Chlor und Brom als Chlor- und Bromsilber. Der getrocknete Niederschlag wird auf die bekannte Weise geschmolzen und seinem Gewichte nach bestimmt. Von dem geschmolzenen Kuchen nimmt man so viel aus dem Porcellantiegel, als man auf die Weise erhalten kann, daß man den Tiegel schwach erhitzt, wodurch die Silberverbindung an den Seiten schmilzt, und das Meiste davon durch einen Glasstab herausgeschoben werden kann. Eine gewogene Menge legt man in eine Glaskugel und leitet durch dieselbe trocknes Chlorgas, während man sie erhitzt. Die ganze Menge der Silberverbindung verwandelt sich dadurch unter Verjagung des Broms in Chlorsilber, das weniger wiegt, als die Mengung des Chlor- und Bromsilbers zuerst. Man kann sich dazu, wenn man nicht das Brom auffangen will, eines Apparates bedienen, wie S. 116. abgebildet ist. Den Gewichtsunterschied zwischen dem Gemenge von Chlor- und Bromsilber, und dem daraus gebildeten reinen Chlorsilber, muß man mit 1,826 multipliciren, um die Menge des Broms zu erhalten, die durch das Chlorgas aus dem Gemenge von Chlor- und Bromsilber ausgetrieben worden ist. Die Rechnung beruht darauf, daß sich die Brommenge zu jenem Gewichtsunterschied verhält, wie das Atomengewicht des Broms zur Differenz der Atomengewichte des Broms und Chlors. Die Menge des Chlors findet man, wenn man die Silbermenge in dem zuletzt erhaltenen Chlorsilber, welche auch in dem Gemenge von Chlor- und Bromsilber enthalten ist, abzieht von diesem Gemenge, wodurch man das gemeinschaftliche Gewicht von Chlor und Brom erhält, von welchem man das der berechneten Menge Brom abzieht.

Nach Berzelius (dessen XV. Jahresbericht, S. 197.) läßt sich diese Methode mit gleicher Sicherheit umkehren.

Die Mengung von geschmolzenem Chlor- und Bromsilber wird in dem Porcellantiegel, in welchem man sie geschmolzen hat, auf die Weise reducirt, dafs man ein Stückchen destillirtes Zink oder reines Eisen darauf legt. Nach 24 Stunden ist die Reduction erfolgt. Mit einem Tropfen Chlorwasserstoffsäure macht man die Flüssigkeit sauer. Das reducirte Silber löst sich nun vollständig von den Wänden des Tiegels ab; man zerkrümelt es und kocht es aus, zuerst mit saurem und dann mit reinem Wasser, glüht und wägt es. Darauf berechnet man, wie viel Chlor nothwendig ist, um dieses Silber in Chlorsilber zu verwandeln, nimmt den Unterschied von diesem und dem Gemenge von Chlor- und Bromsilber und rechnet auf gleiche Weise.

Eine andere Methode, Chlor vom Brom zu trennen, und letzteres unmittelbar zu bestimmen, hat Berzelius angegeben (dessen Lehrbuch, Bd. I. S. 251.): Es ist hierbei nothwendig, dafs, wenn Chlor und Brom mit Metallen oder mit Wasserstoff in der zu untersuchenden Verbindung enthalten sind, sie davon zu trennen, um sie in freien Zustand zu versetzen. Zu diesem Ende wird die Verbindung mit gepulvertem Mangansuperoxyd gemengt und in ein tubulirtes Retörtchen gebracht, welches man mit einer etwas Wasser enthaltenden Vorlage versehen hat. In die Retorte wird Schwefelsilber im Ueberschusse gebracht, nachdem diese mit einem Fünftel Wasser vermischt worden ist. Man erhitzt darauf die Retorte. Das Chlorbrom, in welchem mehr oder weniger einer seiner Bestandtheile vorherrscht, verdichtet sich in der recht kalt gehaltenen Vorlage, und wird in dem in der Vorlage befindlichen Wasser aufgelöst. Das Verschwinden der röthlichen Dämpfe zeigt, dafs die Operation beendet ist. Man sättigt darauf die Auflösung des chlorhaltigen Broms in Wasser vollständig mit Chlorgas, und setzt so viel Kalihydrat hinzu, bis die Flüssigkeit farblos ist. Dabei bildet sich Chlorkalium, nebst chloresaurem und bromsaurem Kali. Die Lösung wird nun mit salpetersaurem Silberoxyd ge-

tet man das sich entwickelnde Jod und das überschüssige Chlor vorsichtig in eine concentrirte Auflösung von Natronhydrat. Man erwärmt diese, dampft sie etwas ab, und verdünnt sie mit starkem Alkohol, der Chlornatrium und chloresaures Natron auflöst, während jodsaures Natron ungelöst bleibt, das mit Alkohol so lange ausgewaschen wird, bis die abfiltrirte Flüssigkeit nicht mehr durch eine salpetersaure Silberoxydauflösung getrübt wird. Das auf dem Filtrum zurückgebliebene jodsaure Natron kann nicht ohne Verlust durch Glühen in Jodnatrium verwandelt werden, weil es dabei Jod verliert. Man löst es in heissem Wasser auf, setzt zu der Auflösung eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, dann nach einiger Zeit eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, und darauf so viel Salpetersäure, daß sich kein metallisches Silber, sondern nur Jodsilber ausscheidet, dessen Gewicht man bestimmt, und daraus das Jod in der ganzen Menge der angewandten Silberverbindung berechnet.

Ist in einer Auflösung eine sehr kleine Menge einer Jodverbindung mit sehr großen Mengen von Chlorverbindungen enthalten, so ist es möglich, den Jodgehalt in dem Niederschlage, welcher durch Silberoxydauflösung entsteht, auf dieselbe Weise zu concentriren, wie dies S. 574., bei der Bestimmung kleiner Mengen von Brom, wenn dieselben mit sehr großen Mengen von Chlor vorkommen, gezeigt worden ist.

Trennung des Jods vom Brom. — In auflöslichen Verbindungen kann man das Jod vom Brom nach denselben Methoden trennen, nach denen ersteres vom Chlor geschieden wird. Fällt man aus der Auflösung mittelst einer salpetersauren Silberoxydauflösung gemeinschaftlich Bromsilber und Jodsilber, und trennt man diese durch Ammoniak, so erhält man Resultate, welche noch etwas ungenauer sind, als die bei der Trennung des Chlorsilbers vom Jodsilber, weil das Bromsilber schwerer löslicher im Ammoniak ist, als das Chlorsilber.

Auf dieselbe Weise, wie man ein Gemenge von Brom- und Bromsilber und von Chlor- und Jodsilber, mittelst Chlorgas, in Chlorsilber verwandelt, und aus den Gewichte desselben das des Broms und Jods berechnen kann (S. 572. und 577.), so kann dies auch bei einem Gemenge von Brom- und Jodsilber geschehen, das durch Bromdämpfe in Bromsilber verwandelt kann. Die Berechnung ist der an dem angeführten Orte angegebenen ganz ähnlich.

Bestimmung der Jodsäure und Ueberjodure. — Durch Erhitzen können viele Verbindungen der Säuren unter Entwicklung von Sauerstoffgas in Metalle verwandelt werden, in welchen die Menge des Jods leicht bestimmt werden kann. In den sauren jodsauren Salzen wird der Ueberschuß der Jodsäure als Jod und Sauerstoff verflüchtigt. Es ist nur zu bemerken, daß bisweilen beim Erhitzen des jodsauren Salzes, das dasselbe sich schon in Jodmetall verwandelt hat, welches beim Glühen etwas Jod verlieren kann, wie z. B. Jodnatrium. Das jodsaure Natron erfordert übrigens eine glühende Hitze, um in Jodnatrium verwandelt zu werden.

Mit mehr Sicherheit kann man die Basen in den jodsauren Salzen bestimmen, die man theils durch Schwefelwasserstoffgas, theils durch Schwefelwasserstoff-Ammonium, theils durch kohlenensaures Alkali abscheiden kann. Auch durch Schwefelsäure kann man die jodsauren Salze, ohne Gefahr zu befürchten, zerlegen und in schwefeligen Oxyde verwandeln, aus dessen Gewicht man die Zusammensetzung der jodsauren Verbindung berechnen kann, was bei den chlorsauren Salzen mit mehr Schwierigkeiten und Gefahr verbunden ist.

Die Ueberjodsäure könnte in manchen Fällen durch stersaure Silberoxydauflösung als Silbersalz abgeschieden werden.

LII. Stickstoff.

Bestimmung des Stickstoffs. — Die quantitative Bestimmung des Stickstoffs als Stickstoffgas kommt nur bei der Trennung dieses Gases von andern Gasen vor. Man läßt gewöhnlich die andern, mit demselben verbundenen Gase durch verschiedene Reagentien absorbiren, und bestimmt dann das Volum desselben. Die Vorsichtsmaafsregeln, welche hierbei zu beobachten sind, werden erst im folgenden Abschnitt ausführlich erörtert werden.

Bestimmung der Salpetersäure. — Von den Oxydationsgraden des Stickstoffs ist unstreitig die Salpetersäure die wichtigste. Die quantitative Bestimmung derselben ist in vielen Fällen mit Schwierigkeiten verbunden. Wenn sich die Salpetersäure in einer Flüssigkeit befindet, die außer dieser keine andere Säure enthält, so bestimmt man die Menge derselben sehr genau auf folgende Weise: Man setzt zu der Flüssigkeit so lange eine Auflösung von Baryterdehydrat (Barytwasser), bis sie rothes Lackmuspapier bläuet. Der Ueberschuß der barytgesetzten Baryterde wird dann gewöhnlich dadurch abgeschieden, daß man einen Strom von Kohlensäure durch die Flüssigkeit leitet. Hierdurch wird kohlensaure Baryterde gefällt, von der jedoch ein geringer Theil durch überschüssige Kohlensäure aufgelöst bleibt; man muß daher nach dem Durchleiten des Gases die Flüssigkeit erwärmen. Die ausgeschiedene kohlensaure Baryterde wird darauf abfiltrirt. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält dann nur salpetersaure Baryterde aufgelöst; man dampft sie vorsichtig bei gelinder Hitze bis zur Trockniß ab, und bestimmt das Gewicht des erhaltenen trockenen Salzes, woraus man den Gehalt an Salpetersäure berechnet.

Besser ist es jedoch, hierbei auf folgende Weise zu verfahren: Man setzt zu der Flüssigkeit, worin sich die

tersäure befindet, eine hinlängliche Menge, doch nicht
 el, Baryterdehydrat, und dampft sie dann langsam
 r Trockniß ab, ohne vorher die überschüssig zu-
 te Baryterde durch Kohlensäuregas zu fällen; es
 diese schon durch die Kohlensäure der atmosphäri-

Luft vollständig in kohlensaure Baryterde verwan-
 wenn man nicht einen zu großen Ueberschufs von
 erdehydrat angewandt hat. Die bis zur Trockniß
 unstete Masse übergießt man mit Wasser und fil-
 lie kohlensaure Baryterde ab. Man kann nun die
 ler kohlensauen Baryterde abfiltrirte Auflösung der
 ersauen Baryterde bis zur Trockniß abdunsten und
 en Gewichte des Rückstandes die Menge der Sal-
 säure bestimmen. Besser ist es aber, aus der Auf-
 ; der salpetersauen Baryterde die Baryterde durch
 Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu fällen. Man
 in diesem Falle sich indessen überzeugt haben, dafs
 r Auflösung der salpetersauen Baryterde keine Spur
 reiem Baryterdehydrat mehr enthalten ist. Man be-
 et dann aus dem Gewichte der gefällten schwefel-
 a Baryterde die Menge der salpetersauen Baryterde,
 der Salpetersäure, nach den diesem Werke beige-
 Tabellen.

Man mufs hierbei die Vorsicht gebrauchen, beim Ab-
 en die Flüssigkeit, welche die salpetersaure Baryt-
 aufgelöst enthält, zuletzt nicht zu stark zu erhitzen,
 nicht ein Theil der Salpetersäure zerstört wird.

Man kann bei diesen Untersuchungen sich der koh-
 ren Baryterde, statt des Baryterdehydrats, bedie-
 doch ist die Anwendung des letzteren der ersteren
 ziehen.

Man kann auch die Salpetersäure in einer Auflösung
 auf die Weise bestimmen, dafs man zu derselben
 gewogene Menge von Bleioxyd setzt, und das Ganze
 r Trockniß abdampft. Die vorsichtig getrocknete
 ergibt nach dem Wägen die Menge der Salpeter-

säure. — Diese Methode giebt indessen nicht ein so genaues Resultat, wie die, die Salpetersäure vermittelt Baryterde zu bestimmen. Mit dem Bleioxyde bildet die Salpetersäure mehrere basische Verbindungen, welche unlöslich im Wasser sind, und daher nicht gut von der freilich kleinen Menge des kohlen sauren Bleioxyds getrennt werden können, welche beim Abdampfen der Flüssigkeit sich in dem überschüssigen Bleioxyde gebildet haben könnte. Mit der Baryterde hingegen bildet die Salpetersäure keine basischen Verbindungen, sondern nur eine im Wasser auflösliche neutrale Verbindung.

Trennung der Salpetersäure von Basen. — Ist Salpetersäure mit Basen verbunden, so zersetzt man das salpetersaure Salz durch Schwefelsäure in einem Platintiegel, und verjagt die Salpetersäure und die überschüssige Schwefelsäure durch schwaches Glühen. Aus den Gewichte des erhaltenen schwefelsauren Salzes berechnet man dann die Menge der Basen; den Gehalt an Salpetersäure findet man auf diese Weise durch den Verlust. Es versteht sich, daß in diesem Falle das schwefelsaure Salz von der Art sein muß, daß es durch Glühen seine Schwefelsäure nicht verliert.

Werden die salpetersauren Salze geglüht, so hinterlassen sie in den meisten Fällen nach dem Glühen reines Oxyd; es läßt sich dann die Menge der Salpetersäure durch den Verlust bestimmen, wenn kein Krystallisationswasser im Salze enthalten ist. Die Verbindungen der Salpetersäure mit den Oxyden der eigentlichen Metalle erfordern keine so starke Hitze, um sich in Oxyde zu verwandeln, wie die Verbindungen der Salpetersäure mit den Alkalien und den alkalischen Erden. Diese können nur durch sehr heftiges Glühen vollständig zersetzt werden; auch ziehen sie dann beim Zutritt der Luft leicht Kohlensäure an.

Man kann indessen auf andere Art die Base von der Salpetersäure trennen, und dann auch in manchen Fällen

die Säure unmittelbar bestimmen. Wenn die Salpetersäure mit einem Metalloxyde verbunden ist, mit welchem sie ein in Wasser auflösliches Salz bildet, und wenn aus der Auflösung dieses Salzes sich das Metalloxyd vollständig durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetall niederschlagen läßt, so trennt man es durch dieses Fällungsmittel von der Säure. Die vom Schwefelmetall abfiltrirte Flüssigkeit enthält dann die ganze Menge der Salpetersäure und etwas aufgelösten Schwefelwasserstoff. Man versetzt sie mit einer Auflösung von Baryterdehydrat im Ueberschusse, und verfährt darauf ganz so, wie es oben angeführt worden ist. Wird das Ganze bis zur Trockniss abgedampft, so verbindet sich die überschüssig zugesetzte Baryterde mit Kohlensäure; zugleich auch verwandelt sich die kleine Menge von Schwefelbaryum, welche durch den aufgelösten Schwefelwasserstoff gebildet worden ist, durch Oxydation in unterschweflichtsaure und in schwefelsaure Baryterde. Wenn nun die trockene Masse mit Wasser übergossen wird, so löst sich nur salpetersaure Baryterde auf; man versetzt die Auflösung derselben mit Schwefelsäure, und berechnet aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsauren Baryterde die Menge der Salpetersäure.

Bei diesen Versuchen ist es nöthig, das Metalloxyd nicht durch eine zu große und unnöthige Menge von Schwefelwasserstoffgas abzuscheiden, sondern letzteres nur in einem möglichst kleinen Ueberschusse anzuwenden; ferner auch die Auflösung vor der Zersetzung durch viel Wasser zu verdünnen. Die Salpetersäure kann, wenn sie im freien und nicht sehr verdünnten Zustande in großer Menge auf Schwefelwasserstoff wirkt, letzteren zersetzen, und die Bildung von Ammoniak veranlassen, worauf Johnston (Poggendorff's Annal., Bd. XXIV. S. 354.) aufmerksam gemacht hat.

Wenn die Salpetersäure an ein Metalloxyd gebunden ist, das aus seiner Auflösung durch Schwefelwasser-

stoffgas vollständig als Schwefelmetall gefällt werden kann, in dieser Verbindung aber in Wasser unlöslich ist, wie viele basische salpetersaure Salze, so kann man die Verbindung mit vielem Wasser mengen, und durch das Gemenge einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leiten, bis von diesem Gase nichts mehr absorbiert wird. Am besten ist es, das Gemenge in einer Flasche zu bewerkstelligen, deren Mündung mit einem Glasstöpsel verschlossen werden kann. Hat man längere Zeit durch das Gemenge Schwefelwasserstoffgas geleitet, und riecht es nach Entfernung des Entbindungsapparates danach, so verschließt man die Flasche und schüttelt sie anhaltend; hierdurch werden noch die Theile der Verbindung zersetzt, welche der Einwirkung des Gases entgangen waren. Riecht nun die Flüssigkeit, nach Oeffnung der Flasche, noch nach Schwefelwasserstoffgas, so ist die Zersetzung vollständig geschehen; ist dies nicht der Fall, so muß man von Neuem etwas Schwefelwasserstoffgas hindurch leiten. — Die von Schwefelmetall abfiltrirte Flüssigkeit, welche die Salpetersäure enthält, behandelt man dann auf dieselbe Weise, wie es kurz vorher bei der Zersetzung solcher salpetersaurer Salze, die in Wasser auflöslich sind, gezeigt worden ist.

Eben so gut kann man diese in Wasser unlöslichen salpetersauren Salze auf folgende Weise, die von Miescherlich d. j. (Poggendorff's Ann., Bd. IX. S. 403.) zuerst angegeben worden ist, untersuchen: Man übergießt eine gewogene Menge des zu untersuchenden Salzes mit einer Auflösung von Schwefelbaryum, und läßt sie damit einige Zeit hindurch in einer Flasche, die verschlossen werden kann, digeriren. Hierauf bringt man das entstandene Schwefelmetall auf ein Filtrum, und leitet durch dasselbe die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit, welche salpetersaure Baryterde und überschüssig hinzugesetztes Schwefelbaryum enthält, einen Strom von Kohlensäuregas, wodurch das Schwefelbaryum, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff-

gas, in kohlensaure Baryterde verwandelt wird. Diese Zersetzung geschieht indessen sehr langsam und erfordert oft ein Durchströmen des Kohlensäuregases von mehr als 24 Stunden. Es ist gut, das Ganze nachher bis zur Trockniß abzdampfen und den trocknen Rückstand mit Wasser zu behandeln, wodurch nur die salpetersaure Baryterde aufgelöst wird; man bestimmt die Menge derselben dann auf die Weise, welche oben angegeben worden ist.

Bei dieser Methode sowohl, als auch bei der vorhergehenden, ist es nöthig, daß die in Wasser unlösliche salpetersaure Verbindung vor dem Wägen fein gepulvert wird, weil sonst Theile derselben leicht der Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases oder des Schwefelbaryums entgehen können.

Enthält das zu untersuchende salpetersaure Salz ein Metalloxyd, welches sich aus einer neutralen Auflösung nicht durch Schwefelwasserstoffgas, sondern nur durch die auflöselichen Schwefelverbindungen der Metalle der Alkalien und Erden vollständig als Schwefelmetall fällen läßt, wie die Oxyde des Mangans, Eisens, Zinks und Kobalts, so wird die Auflösung, oder wenn das Salz unlöslich ist, eine abgewogene Menge des fein gepulverten Salzes mit einer Auflösung von Schwefelbaryum auf die Weise behandelt, wie es so eben beschrieben worden ist.

Hat man eine in Wasser lösliche Verbindung der Salpetersäure zu untersuchen, deren Base sich durch Baryterdehydrat vollständig aus der Auflösung fällen läßt, wie dies bei den meisten Metalloxyden der Fall ist, so ist der Gang der Untersuchung, um die Menge der Salpetersäure zu finden, einfacher. Man digerirt dann eine abgewogene Menge des Salzes mit einem Ueberschuß einer Auflösung von Baryterdehydrat, und kocht sie später damit auf. Hierauf dampft man das Ganze vorsichtig langsam bis zur Trockniß ab, und behandelt die trok-

stoffgas vollständig als Schwefelmetall gefällt in dieser Verbindung aber in Wasser viele basische salpetersaure Salze, so bindung mit vielem Wasser mengen menge einen Strom von Schwefelwasserstoffgas von diesem Gase nichts mehr absorbiert ist es, das Mengen in einer Flasche deren Mündung mit einem Glasstopfen den kann. Hat man länger Schwefelwasserstoffgas geleitet, so entfernt man die Flasche und schüttelt sie, werden noch die Theile der Einwirkung des Gases. Die gegebenen Methoden lässt die Flüssigkeit, nach diesen Verbindungen nicht Schwefelwasserstoffgas, sondern auch die der Salpetersäure geschehen; ist dies der Fall, so enthalten diese dann noch etwas Schwefelwasserstoffgas, so lässt sich die Menge desselben Schwefelmetall bestimmen.

Salpetersäure enthält gegen salpetersauren Verbindungen wie es kurz vorher angegeben wurde, salpetersäure nicht unmittelbar basischer Salze, sondern durch den Verlust gefunden werden kann.

Ebenso ist der Fall; man muß diese durch Salpetersäure zerlegen, und aus der Menge des erhaltenen Alkali's die Quantität des Alkali's, und

zuerst die der Salpetersäure bestimmen.

eine Verbindung sich indessen in einer Auflösung

eine Verbindung mit alkalischer Base, und will man

eine Verbindung die Menge der Salpetersäure bestimmen

weil dies auf folgende Weise geschehen: Man

den in der Auflösung Schwefelsäure, und destillirt bei

hinter das Ganze in einer Retorte bis zur Trockne

bleibt wird in einer Vorlage aufgefangen, in

ist eine Auflösung von Baryterdehydrat befindet

und Sorge tragen, daß während der Destillation

Säure verloren geht. Hierauf
 in der Vorlage langsam
 trockene Masse mit
 Baryterde auf-
 gelöst zurück-
 sauren Baryterde
 rückbleiben, wenn
 Säure in die Vorlage
 ung der salpetersauren
 Menge der Salpetersäure
 oben angeführte Weise. —
 sich mit vielem Vortheile bei
 ung der Salpetersäure in Brun-
 salpetersaure Salze enthalten, be-

585
 rterde verwandelt wird. Diese
 sen sehr langsam und erfor-
 Kohlensäuregas und mehr
 is Ganze nachher bis zur
 trocknen Rückstand mit
 die salpetersaure Ba-
 die Menge der
 zugegeben war.

er vorher-
 lische
 vert

verbindungen der Salpetersäure können
 eise, vermittelst Kupferoxyds, untersucht
 man organische stickstoffhaltige Substanzen
 en pflegt. Hiervon wird weiter unten, im fol-
 dschnitte, die Rede sein.

Bestimmung der salpetrichen Säure. — Die
 dungen der salpetrichen Säure werden am besten
 e Weise untersucht, daß man in ihnen die Menge
 se bestimmt, und die der Säure aus dem Verluste
 Man kann die salpetrichsauren Verbindungen durch
 elsäure zerlegen, und aus dem Gewichte des erhal-
 schwefelsauren Salzes die Zusammensetzung berech-
 enfalls kann man auch die salpetrichte Säure durch
 darin zerstören, und dann die Menge der zurück-
 den Base bestimmen. Bei diesen Methoden ist es
 schwer, die Menge des Krystallisationswassers in
 erbindung zu finden.

ie Menge der salpetrichen Säure in einer Verbin-
 kann indessen nicht bloß nach Bestimmung der Ba-
 dem Verluste gefunden werden, sondern auch noch
 e Weise, daß man die salpetrichte Säure in Salpe-

kene Masse mit Wasser, wodurch nur salpetersaure Baryterde aufgelöst wird, während kohlen saure Baryterde und die durch die Baryterde gefällte Base ungelöst zurückbleiben.

Die Auflösungen der salpetersauren Verbindungen der Baryterde und Strontianerde zersetzt man, wenn sie untersucht werden sollen, zuerst mit Schwefelsäure, um aus der Menge der erhaltenen schwefelsauren Baryterde oder Strontianerde die Menge der Base zu berechnen. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man darauf die überschüssige Schwefelsäure durch eine Auflösung von Baryterdehydrat, und bestimmt dann die Salpetersäure auf die mehrmals erwähnte Weise.

Nach den bis jetzt angegebenen Methoden läßt sich in den meisten salpetersauren Verbindungen nicht nur die Menge der Base, sondern auch die der Salpetersäure unmittelbar bestimmen. Enthalten diese dann noch Krystallisationswasser, so läßt sich die Menge desselben aus dem Verluste finden.

Nur in einigen salpetersauren Verbindungen kann der Gehalt an Salpetersäure nicht unmittelbar bestimmt, sondern nur durch den Verlust gefunden werden. Dies ist z. B. bei den Verbindungen der Salpetersäure mit den Alkalien der Fall; man muß diese durch Schwefelsäure zersetzen, und aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Alkali's die Quantität des Alkali's, und durch den Verlust die der Salpetersäure bestimmen.

Befinden sich indessen in einer Auflösung salpetersaure Salze mit alkalischer Base, und will man mit Genauigkeit die Menge der Salpetersäure bestimmen, so kann dies auf folgende Weise geschehen: Man setzt zu der Auflösung Schwefelsäure, und destillirt bei mäßiger Hitze das Ganze in einer Retorte bis zur Trockniß; das Destillat wird in einer Vorlage aufgefangen, in welcher sich eine Auflösung von Baryterdehydrat befindet. Man muß Sorge tragen, daß während der Destillation nichts

von der überdestillirenden Säure verloren geht. Hierauf verdampft man die Flüssigkeit in der Vorlage langsam bis zur Trockniss, und übergießt die trockene Masse mit Wasser; hierdurch wird die salpetersaure Baryterde aufgelöst, während kohlensaure Baryterde ungelöst zurückbleibt. Es kann auch neben der kohlensauren Baryterde schwefelsaure Baryterde ungelöst zurückbleiben, wenn während der Destillation Schwefelsäure in die Vorlage übergegangen ist. In der Auflösung der salpetersauren Baryterde bestimmt man die Menge der Salpetersäure durch Schwefelsäure auf die oben angeführte Weise. — Dieser Methode kann man sich mit vielem Vortheile bei der quantitativen Bestimmung der Salpetersäure in Brunnenwassern, welche salpetersaure Salze enthalten, bedienen.

Die festen Verbindungen der Salpetersäure können auf ähnliche Weise, mittelst Kupferoxyds, untersucht werden, wie man organische stickstoffhaltige Substanzen zu analysiren pflegt. Hiervon wird weiter unten, im folgenden Abschnitte, die Rede sein.

Bestimmung der salpetrichen Säure. — Die Verbindungen der salpetrichen Säure werden am besten auf die Weise untersucht, daß man in ihnen die Menge der Base bestimmt, und die der Säure aus dem Verluste findet. Man kann die salpetrichsauren Verbindungen durch Schwefelsäure zerlegen, und aus dem Gewichte des erhaltenen schwefelsauren Salzes die Zusammensetzung berechnen; ebenfalls kann man auch die salpetrichte Säure durch Glühen darin zerstören, und dann die Menge der zurückbleibenden Base bestimmen. Bei diesen Methoden ist es jedoch schwer, die Menge des Krystallisationswassers in der Verbindung zu finden.

Die Menge der salpetrichen Säure in einer Verbindung kann indessen nicht bloß nach Bestimmung der Basen aus dem Verluste gefunden werden, sondern auch noch auf die Weise, daß man die salpetrichte Säure in Salpe-

tersäure verwandelt, diese dann bestimmt, und daraus die Menge der salpetrichten Säure berechnet. Dies geschieht am besten, wenn man auf eine gewogene Menge der Verbindung der salpetrichten Säure Hydrat von Baryum-superoxyd und Wasser bringt. Digerirt man das Ganze, so wird die salpetrichte Säure in Salpetersäure verwandelt; der Ueberschuß des Superoxyds wird durch Kochen unter Sauerstoffgasentwicklung zersetzt und bildet dann Baryterdehydrat. Man bestimmt darauf die Menge der salpetersauren Baryterde auf die Weise, wie es oben, S. 580., gezeigt wurde.

Statt des Baryumsuperoxyds könnte man auch rothes oder braunes Bleisuperoxyd anwenden, um die salpetrichte Säure in Salpetersäure zu verwandeln. Da indessen die Salpetersäure mit dem Bleioxyd unlösliche basische Salze bildet, so kann das salpetersaure Bleioxyd nicht gut vom überschüssigen Bleisuperoxyd getrennt werden.

Wie die festen salpetersauren Verbindungen können auch die salpetrichtsauren mittelst Kupferoxyds untersucht werden.

Alle Oxydationsstufen des Stickstoffs können vollständig zersetzt werden, wenn man die Dämpfe derselben über rothglühendes Kupfer oder Eisen leitet. Diese Methode wandte zuerst Dulong (*Annales de Chimie et de Physique*, T. II. pag. 319.) bei der Untersuchung der wasserfreien salpetrichten Säure an. Er bediente sich einer Porcellanröhre, worin er eine gewogene Menge von gut gereinigtem Kupfer- oder Eisendraht in einem großen Ueberschusse legte. Beide Enden der Porcellanröhre waren mit Korken versehen, durch welche eine Glasröhre ging. Die eine dieser Glasröhren diente dazu, das Gas hinzuzuleiten, und die andere dazu, das Gas nach der Zersetzung abzuleiten, um das Volum desselben zu messen. Das abgeleitete Gas wurde noch durch eine Glasröhre geleitet, die mit Chlorcalcium angefüllt war, um es

bei der Bestimmung des Volums stets frei von aller Feuchtigkeit zu haben. Den Theil der Porcellanröhre, in welchem der Metalldraht lag, erhitzte man nun bis zum Rothglühen, und leitete darauf das Gas dadurch. Es bildete sich dann Eisen- oder Kupferoxyd und Stickstoffgas; man bestimmte nach Beendigung des Versuches das Gewicht des entstandenen Eisen- oder Kupferoxyds, indem man den Draht nach dem Versuche wog; man maß ferner das Volum des aufgefangenen Stickstoffgases. Enthält die Verbindung Wasser, so wird dies zum Theil durch das Chlorcalcium absorbirt, zum Theil aber, wenn Eisendraht angewandt wurde, zersetzt; das Stickstoffgas enthält dann Wasserstoffgas.

Die Gemenge des Stickstoffgases mit anderen Gasarten werden auf eine andere Weise untersucht; es ist indessen besser, hiervon erst in dem folgenden Abschnitte, im Zusammenhange mit der Analyse anderer Gasarten, zu reden. Auch wird es zweckmäßiger sein, dort erst zu zeigen, wie man Gemenge aus Sauerstoffgas und Stickstoffgas, z. B. die atmosphärische Luft, zu untersuchen hat.

Trennung des Stickstoffs vom Phosphor. — Die Verbindung des Phosphors mit Stickstoff, welche beim Ausschluss der Luft nicht flüchtig und unschmelzbar ist, und den stärksten Reagentien widersteht, wird auf die Weise quantitativ zerlegt, dass man eine gewogene Menge davon mit einer gewogenen Menge von frisch ausgeglühtem Bleioxyd mengt, und das Gemenge mit Salpetersäure übergießt. Das Ganze wird bis zur Trockniss abgedampft, und die trockene Masse mit Vorsicht so lange geglüht, bis alles salpetersaure Bleioxyd vollständig zerstört worden ist. Es bleibt dann an Bleioxyd gebundene Phosphorsäure zurück, deren Menge man durch den Gewichtsüberschuss bestimmt, den das Bleioxyd erhalten hat. Aus der Menge der Phosphorsäure berechnet man den Phosphorgehalt der Verbindung. — Den Stickstoffgehalt findet man durch den Verlust. Ihn auf andere Weise zu be-

stimmen, ist mit den größten Schwierigkeiten verbunden und gelingt nur unvollkommen.

Trennung des Stickstoffs vom Chlor und Jod. — Die Verbindungen des Stickstoffs mit Chlor und Jod lassen sich wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit schwer mit Genauigkeit und nicht ohne Gefahr untersuchen. Da sie sich bei höherer Temperatur in ihre Elemente zersetzen, so könnte man wohl auf diese Weise das Verhältniß derselben bestimmen; doch lassen sich die Producte der Zersetzung nicht sehr genau sammeln, weil diese von einer starken Explosion begleitet ist. Bringt man diese Verbindungen mit Kupfer und Wasser zusammen, so erhält man Verbindungen von Kupfer mit Chlor oder Jod, während Stickstoffgas frei wird. In diesen entstandenen Verbindungen kann nun die Menge des Chlors oder Jods mit Genauigkeit bestimmt werden; das sich entwickelnde Stickstoffgas wird aufgefangen und dem Volumen nach bestimmt.

Trennung des Stickstoffs von der Kohle, Analyse der Verbindungen des Cyans. — Sehr wichtig sind die Verbindungen der Kohle und des Stickstoffs, oder des Cyans, mit anderen Substanzen. Die Untersuchung derselben kann auf die Weise geschehen, daß man die Menge des Metalles mit Genauigkeit bestimmt, und den Gehalt an Cyan durch den Verlust findet. Die meisten dieser Verbindungen lassen sich durch Chlorwasserstoffsäure, unter Entwicklung von Cyanwasserstoffsäure, in Chlormetalle verwandeln. Bestimmt man das Gewicht des erhaltenen Chlormetalles, so findet man leicht die Zusammensetzung des Cyanmetalles, wenn dieses kein Krystallisationswasser enthält.

Ist das Cyan mit Metallen verbunden, die sich durch Schwefelwasserstoffgas aus ihren Auflösungen vollständig als Schwefelmetalle fällen lassen, so kann man auch durch dieses Gas die Zersetzung bewirken, selbst wenn die Cyanverbindung in Wasser unlöslich ist. Man braucht

diese dann nur mit Wasser zu mengen, und durch das Gemenge einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zu leiten; hierdurch wird das Metall in Schwefelmetall verwandelt, und kann seiner Menge nach bestimmt werden. In der vom Schwefelmetall abfiltrirten Flüssigkeit befindet sich dann Cyanwasserstoffsäure. Es ist indessen noch nicht untersucht worden, ob alle Metalle, welche durch Schwefelwasserstoff in Schwefelmetalle verwandelt werden können, diese Eigenschaft nicht verlieren, wenn sie mit Cyan zu einfachen Cyanmetallen verbunden sind. Beim Cyanquecksilber und Cyansilber ist dies nicht der Fall; sie können, ersteres auch in seiner wässrigen Auflösung, vollständig in Schwefelmetalle durch Schwefelwasserstoff zersetzt werden.

Will man indessen die Menge des Cyans unmittelbar bestimmen, so geschieht dies auf folgende Weise: Man mengt einen abgewogenen Theil der Cyanverbindung mit einer gehörigen Menge von Kupferoxyd, und glüht sie damit. Das Cyan wird dadurch in Kohlensäuregas und in Stickstoffgas verwandelt, und zwar so, daß in dem entstandenen Gasgemenge zwei Volum des erstern auf ein Volum des letztern enthalten sind. Man kann dann leicht aus dem Volum des Gasgemenges die Menge des Cyans finden, welche in der Verbindung enthalten war. Doch ist es nöthig, daß das Cyan nicht an ein Metall eines Alkali's oder einer alkalischen Erde gebunden sei. Alle Vorsichtsmaafsregeln, welche hierbei zu beobachten sind, um ein genaues Resultat zu erhalten, werden im folgenden Abschnitte umständlich angegeben werden, weshalb sie hier übergangen werden können.

Häufiger, als die einfachen Cyanmetalle, werden die Doppelcyanmetalle dargestellt; und von diesen am häufigsten die Verbindungen des Cyans mit Eisen und andern Cyanmetallen. Die Untersuchung dieser Verbindungen ist deshalb schwieriger, als die der einfachen

Cyanmetalle, weil sie der Zersetzung weit mehr als diese widerstehen. Sind in ihnen Metalle enthalten, die sich in andern Verbindungen durch Schwefelwasserstoffgas vollständig aus ihren Auflösungen als Schwefelmetalle fällen lassen, so wird in sehr vielen Fällen durch dieses Gas keine Zersetzung bewirkt. Es sind besonders, nach Rammelsberg, nur die Doppelverbindungen des Cyan-Cadmiums, -Quecksilbers und -Silbers mit andern Cyanmetallen, namentlich mit Cyan-Kalium und Cyan-Natrium, welche in ihren Auflösungen leicht und vollständig durch Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetalle gefällt werden, und diese Reagentien können daher zweckmäfsig bei der Analyse dieser Verbindungen angewandt werden. Dahingegen werden die Doppelverbindungen des Cyan-Eisens, -Nickels, -Kobalts, -Kupfers, -Mangans und -Zinks mit andern Cyanmetallen (Cyan-Kalium und -Natrium) in ihren Auflösungen entweder gar nicht, oder nach längerer Zeit und sehr unvollständig durch Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetalle niedergeschlagen.

Auch durch mehrere andere Reagentien, welche aus andern Auflösungen die genannten Metalle vollständig fällen, wie z. B. durch Auflösungen von Alkalien, werden dieselben, wenn sie mit Cyan zu Doppelcyanüren verbunden sind, nicht niedergeschlagen.

Zur Analyse dieser Doppelverbindungen wendet man am zweckmäfsigsten concentrirte Schwefelsäure an. Doch auch diese zersetzt dieselben erst dann, wenn sie erhitzt angewandt wird; bei niedriger Temperatur werden sie oft unzersetzt durch concentrirte Schwefelsäure aufgelöst. Ist die Zersetzung durch Schwefelsäure in der Hitze erfolgt, so wird die überschüssige Schwefelsäure durch starkes Erhitzen verjagt. Aus den erhaltenen schwefelsauren Oxyden kann die Zusammensetzung der Cyanverbindung berechnet werden.

Man kann die Zerlegung dieser Doppelcyanverbindungen wenigstens in manchen Fällen noch auf die Weise machen, daß man eine gewogene Menge davon, am besten gepulverten Zustande, mit rauchender Salpetersäure in einem Kolben übergießt, und diesen, wenn die Einwirkung vorüber ist, anhaltend erhitzt, und dann Schwefelwasserstoffsäure hinzufügt. Die Metalle, die mit dem Cyan verbunden sind, verwandeln sich in Oxyde. Es ist möglich, die rauchende Salpetersäure oder das Königswasser sehr lange mit der Cyanverbindung zu digeriren, um sie vollständig zu zersetzen. Die Zersetzung geschieht bei Anwendung von rauchender Salpetersäure gewöhnlich unter Entwicklung von Cyanwasserstoffsäure, aus den erhaltenen Oxyden bestimmt man die Menge der Metalle, und findet dann die des Cyans durch den Rest, wenn die Verbindung kein Krystallisationswasser enthielt. Es ist indessen fast immer die Zersetzung mit concentrirter Schwefelsäure oder durch Salpetersäure vorzuziehen, weil letztere weit schwieriger und oft nur unvollkommen zu bewerkstelligen ist.

Die Zersetzung der Cyanverbindungen kann auch in manchen Fällen durch Quecksilberoxyd geschehen. Kocht man die Auflösung einer solchen Verbindung, oder, wenn sie in Wasser unlöslich ist, das Gemenge der gepulverten Verbindung mit Wasser, mit einem Ueberschusse von Quecksilberoxyd, so oxydirt dieses die mit dem Cyan verbundenen Metalle, während das reducirte Quecksilber mit dem Cyan zu Cyanquecksilber verbindet und aufsteigt. Ist Eisencyanür oder Eisencyanid in der zur Untersuchung angewandten Verbindung, so wird das Eisen in Eisenoxyd verwandelt und ausgeschieden; um es vollständig zu fällen, ist eine längere Digestion nöthig. Man filtrirt dies ab, und glüht es; hierbei fällt dann Eisenoxyd zurück, während sich der Ueberschuss des Quecksilberoxyds, welches mit dem Eisenoxyd reagirt war, verflüchtigt. Diese Art der Zerlegung scheint

indessen die zu sein, welche am wenigsten empfehlenswerth ist, weil durch Quecksilberoxyd keine vollständige Zersetzung bewirkt zu werden scheint. Enthält die Cyanverbindung Cyankalium, so wird, nach L. Gmelin (Schweigger's Jahrbuch, Bd. XXXIV. S. 331.), mit dem Eisenoxyd auch Kali niedergeschlagen, das durch Auswaschen nicht davon zu trennen ist.

Auch durch Glühen beim Zutritt der Luft kann die Zersetzung der Doppelcyanverbindungen bewirkt werden, doch ist dazu eine lange anhaltende Glühhitze erforderlich, besonders wenn in ihnen Cyankalium oder Cyannatrium enthalten ist. Man erhält dann die Metalle der Cyanverbindung als Oxyde, und scheidet diese von einander.

In manchen dieser Doppelcyanverbindungen können die Metalle durch Wasserstoffgas reducirt werden, nachdem das Cyan in ihnen durch Chlor zerstört worden ist. Rammelsberg hat die Doppelverbindungen des Goldes, Platins, Palladiums und Iridiums entweder mit Königswasser zur Trockniss abgedampft, oder das trockene Salz in einem Strome von Chlorgas erhitzt, worauf in beiden Fällen die Reduction durch Wasserstoffgas geschah.

Will man die Menge des Cyans in dieser Verbindung unmittelbar bestimmen, so kann dies so wie bei den einfachen Cyanmetallen geschehen; man glüht eine gewogene Menge davon mit Kupferoxyd, und bestimmt aus dem erhaltenen Gasgemenge von zwei Volum Kohlensäuregas und ein Volum Stickstoffgas die Menge des Cyans in der Verbindung. Erhält man hierbei Wasser, so ist dies als Krystallisationswasser, oder als hygroskopisches Wasser in der Verbindung enthalten gewesen.

Die Menge des Krystallisationswassers in diesen Verbindungen läßt sich in vielen Fällen sehr leicht dadurch bestimmen, daß man sie gelinde erhitzt, und aus dem hierdurch entstehenden Gewichtsverlust den Wassergehalt bestimmt. Die Verbindungen des Eisencyanürs mit Cyan

kalium und Cyannatrium verlieren schon an einem warmen Orte, oder, wenn sie unter die Glocke der Luftpumpe neben Schwefelsäure gestellt werden, ihr Krystallisationswasser gänzlich; die Verbindungen des Eisencyanürs hingegen mit Cyanbaryum und Cyancalcium behalten einen kleinen Theil davon hartnäckig, und die Menge desselben kann nur bei der Zersetzung der Verbindungen mit Kupferoxyd bestimmt werden.

Was die Verbindungen des Cyans mit dem Sauerstoff betrifft, und die Verbindungen, welche die verschiedenen Arten der Cyansäuren mit Basen bilden, so werden auch diese am genauesten untersucht, wenn in ihnen die Menge der Base bestimmt wird. Will man die Menge des Cyans in den Säuren unmittelbar finden, so muß eine gewogene Menge des Salzes, in welcher die Menge der Base, und daher auch die der Säure bekannt ist, mit Kupferoxyd geglüht werden. Hierbei muß man ein Gasgemenge von zwei Volumen Kohlensäuregas und einem Volum Stickstoffgas erhalten; aus dem Volum desselben bestimmt man die Menge des Cyans. Um die Menge der Base in den cyansauren Salzen zu finden, kann man sich außer den bei den Cyanüren angeführten Methoden, nach Wöhler (Poggendorff's Annal., Bd. I. S. 117.), noch anderer bedienen. Man leitet über eine gewogene Menge des Salzes trockenes Chlorwasserstoffgas, während diese durch eine Spirituslampe erhitzt wird. Der Apparat, den man hierzu anwenden kann, ist der, welcher S. 116. abgebildet ist. Es bildet sich dabei eine große Menge Kohlensäuregas und Chlorwasserstoff-Ammoniak, welches die Mündung der Röhre verstopfen kann, wenn diese etwas enge ist. Man treibt das Chlorwasserstoff-Ammoniak durch Erhitzung fort, und wägt nach dem Erkalten des Apparats die Menge des erhaltenen Chlormetall, woraus sich die Quantität der Base ergibt.

Da die Cyansäure in ihren in Wasser auflöslichen Verbindungen leicht in Ammoniak und Kohlensäure zer-

fällt, und die Basen dadurch in kohlensaure Salze verwandelt werden, so kann man, nach Wöhler, auch diese Eigenschaft bei der Untersuchung derselben benutzen. Es wird das Salz im Platintiegel angefeuchtet, gelinde getrocknet und geglüht; man wiederholt dies noch einmal, und erhält dann, unter Entwicklung von Ammoniak, die Base des cyansauen Salzes an Kohlensäure gebunden, wenn sie nicht in der Glühhitze ihre Kohlensäure verliert.

Man kann auch die im Wasser aufgelösten und die in Wasser unlöslichen cyansauen Salze durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen, das Ganze bis zur Trockniß abdunsten, und den Rückstand glühen, um aus der Menge des erhaltenen Chlormetallcs die Zusammensetzung des Salzes zu berechnen. Die Basen, die mit der Cyansäure verbunden sind, würden sich übrigens auch nach den im Vorhergehenden angeführten Methoden aus den in Wasser aufgelösten Salzen abscheiden lassen. Die in Wasser unlöslichen cyansauen Verbindungen braucht man nur durch eine Säure aufzulösen, um in der Auflösung die Basen quantitativ zu bestimmen.

LIII. Wasserstoff.

Bestimmung des Wassers. — Die Verbindung des Wasserstoffs und Sauerstoffs, das Wasser, ist ein so außerordentlich weit verbreiteter Körper, daß dadurch die quantitative Bestimmung desselben von der größten Wichtigkeit wird. Die Bestimmung desselben geschieht auf verschiedene Weise; sie richtet sich nach der Natur der Körper, mit denen das Wasser verbunden ist.

Jeder pulverförmige Körper zieht Feuchtigkeit aus der Luft an, und nimmt dadurch an Gewicht zu. Das Wägen pulverförmiger Niederschläge nach dem Glühen ist daher mit einer kleinen Unsicherheit verknüpft. Einige Körper, wie z. B. Kieselsäure, Kupferoxyd u. s. w.,

ziehen leichter und schneller Feuchtigkeit als andere an. Um einen Körper, so gut wie möglich von dieser Feuchtigkeit befreit, nach dem Glühen abzuwägen, wird er in einem Platintiegel mit aufgesetztem Deckel erhitzt, worauf man den Tiegel in eine kleine Schale bringt, die mit concentrirter Schwefelsäure umgeben ist, eine Glocke oder ein Becherglas darüber setzt, und ihn darin erkalten läßt. Nach dem völligen Erkalten wird er so schnell wie möglich gewogen.

Niederschläge, welche geschmolzen werden, wie z. B. Chlorsilber, ziehen nach dem Schmelzen nicht im geringsten Feuchtigkeit an, und vermehren auch durch langes Stehen sich nicht im Gewicht.

Die gewöhnlichste Art, das Wasser in den meisten unorganischen Substanzen zu bestimmen, in denen dasselbe als wesentlicher Bestandtheil enthalten ist, ist die, daß man eine gewogene Menge derselben in einem Platintiegel glüht, wodurch das Wasser verflüchtigt wird; nach dem Erkalten wägt man den Rückstand, und findet durch den Gewichtsverlust den Wassergehalt. Diese Methode ist dann anwendbar, wenn die mit dem Wasser verbundene Substanz durch Glühen auf keine andere Weise verändert wird, als daß sie ihr Wasser verliert.

Auf diese Weise wird der Gehalt an Krystallisationswasser in sehr vielen Salzen bestimmt. Man erwärmt den Platintiegel, in welchem das Salz abgewogen worden ist, sehr langsam und mit aufgelegtem Deckel. Je mehr Krystallisationswasser im Salze enthalten ist, um so langsamer muß die Erwärmung geschehen, damit durch Sprützen kein Verlust verursacht werden kann. Ist der Wassergehalt hingegen so groß, daß bei einer nicht starken Erhitzung das Salz schmilzt, wie dies z. B. der Fall bei mehreren Natronsalzen ist, so muß das Salz im Platintiegel erst längere Zeit höchst gelinde erhitzt werden, damit es nicht in's Schmelzen kommt; wenn es auf diese Weise den größten Theil seines Wassers verloren hat,

erhitzt man es nach und nach stärker, glüht es endlich und wägt den Tiegel.

Wird das trockene Salz im Platintiegel durch die Hitze, welche eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge hervorbringt, nicht zersetzt, so glüht man es über der Spirituslampe im Platintiegel so stark wie möglich, da in manchen Salzen kleine Antheile von Wasser hartnäckig zurückbleiben, wie z. B. im arseniksauren und phosphorsauren Natron. Oft indessen erleiden die Salze durch das Glühen, wenn es zu lange anhält, eine theilweise Zersetzung, wie z. B. viele Salze, die aus Schwefelsäure und einem Metalloxyd bestehen; in diesem Falle darf die Hitze nur bis zu schwachem Rothglühen gesteigert werden.

Es können indessen mehrere Salze, wenn man sie im Platintiegel auch bei darauf gelegtem Deckel glüht, während sie ihr Wasser verlieren, durch den Sauerstoffgehalt oder den Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft höher oxydirt oder mit Kohlensäure verbunden werden. Das erstere ist der Fall, wenn z. B. Eisenoxydsalze, welche Wasser enthalten, auf die angeführte Weise behandelt werden; das letztere findet oft bei mehreren basischen Salzen statt. Wenn aus diesen das Wasser verjagt werden soll, legt man sie in eine kleine Retorte, um sie während des Glühens gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft zu schützen.

Hierbei verfährt man auf folgende Weise: Man bläst zuerst an eine Glasröhre eine Glaskugel, so daß dadurch ein kleiner Kolben entsteht. Es ist nöthig, daß eine Röhre von starkem Glase hierzu genommen wird, damit das Glas der Glaskugel nicht bei der ersten Einwirkung der Hitze erweicht. Wenn der Kolben gewogen worden ist, legt man so viel von der wasserhaltigen Substanz hinein, wie man zur Untersuchung anwenden will, und reinigt die Glasröhre von allen anhängenden Theilen der Substanz durch die Fahne einer Feder; darauf bestimmt

man von Neuem das Gewicht derselben, und erfährt so die Menge der Substanz, die zum Versuche verwandt wird. Wenn dies geschehen ist, zieht man die Röhre des Glaskolbens, ungefähr einen halben Zoll von der Kugel, zu einer Spitze aus, und biegt sie zugleich, so daß dadurch eine kleine Retorte entsteht; diese wird wieder gewogen. Man bringt nun die Kugel der Retorte nach und nach zum Glühen, und verstärkt die Hitze so sehr, wie es das Glas nur ertragen kann; durch die Flamme einer kleineren Spirituslampe wird das Wasser aus dem Halse der Retorte vollständig fortgetrieben. Wenn sich in dem Halse keine neue Wasserdämpfe verdichten, wird schnell, während man fortfährt die Kugel der Retorte zu glühen, die Spitze des Halses durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe zugeschmolzen; dies muß jedoch so geschehen, daß vom Glase nichts verloren geht. Hierauf läßt man das Ganze vollständig erkalten; man feilt dann die Spitze sorgfältig ab, und wägt die Retorte mit der Spitze. Der Gewichtsverlust zeigt die Menge des Wassers in der Substanz an. — Da man die Verbindung beim Ausschlusse der atmosphärischen Luft hat erkalten lassen, so kann sie sich nicht höher oxydirt oder Kohlensäure angezogen haben. Da aber die Spitze der Retorte während des Glühens zugeschmolzen wurde, so ist die darin eingeschlossene Luft sehr verdünnt; würde man daher die Spitze nicht abfeilen, so würde man einen größeren Gewichtsverlust bekommen, und also auch einen größeren Wassergehalt finden, als in der Substanz wirklich enthalten ist. Es ist daher nöthig, daß man die Retorte sich mit Luft füllen läßt, von welcher die Substanz nach dem völligen Erkalten in den meisten Fällen nicht verändert wird.

Will man den Wassergehalt durch unmittelbare Wägung nicht nur bei den so eben angeführten Substanzen, sondern überhaupt bei allen bestimmen, bei denen er durch Erhitzung ausgetrieben werden kann, so

sene Wasser unter Decrepitation, wenn sie erhitzt werden. Dies sind indessen nur solche Salze, die entweder nur wenig Krystallisationswasser enthalten, wie z. B. zweifach kohlensaures Kali, oder deren Krystallisationswasser mit zur Existenz der Verbindung gehört, weshalb sie auch, wenn dies durch Erhitzen verjagt wird, eine Zersetzung erleiden, wie z. B. unterphosphorichte saure Kalkerde.

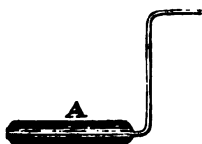
Viele Salze, welche Krystallisationswasser enthalten, werden selbst schon beim anfangenden Glühen zersetzt, so daß in ihnen der Wassergehalt nicht durch den Gewichtsverlust gefunden werden kann, den sie beim starken Erhitzen erleiden. Einige von diesen Salzen, z. B. die salpetersauren Salze, können indessen gänzlich von ihrem Wassergehalte befreit werden, wenn man sie nur so stark erhitzt, daß die Hitze nicht bis zum Glühen geht; die Säure wird in den meisten Fällen bei einer solchen Hitze nicht zerstört.

Andere Salze hingegen, besonders die, in welchen die Basen an organische Säuren gebunden sind, können nicht so stark erhitzt werden, ohne sich dabei zu zersetzen. Man muß diese im fein geriebenen Zustande unter die Glocke der Luftpumpe neben Schwefelsäure stellen und die Luft auspumpen; wenn sie längere Zeit darunter gestanden haben, nimmt man das Gewicht derselben und bestimmt durch den Gewichtsverlust die Menge Wasser, die sie verloren haben. Darauf stellt man sie zum zweiten Male unter die Glocke der Luftpumpe, und läßt sie wiederum längere Zeit im luftverdünnten Raume neben Schwefelsäure stehen. Hierauf wägt man sie zum zweiten Male. Stimmt das Gewicht der ersten Wägung mit dem der zweiten überein, so hatte sich schon beim ersten Austrocknen der ganze Wassergehalt des Salzes verflüchtigt. Stimmen hingegen beide Wägungen nicht überein, so wird das Salz zum dritten Male in den luftverdünnten Raum neben Schwefelsäure gestellt, und dies muß so oft wiederholt werden, bis die beiden zuletzt

stellten Wägungen nach vorher erfolgtem Trock-
übereinstimmen. Der Gewichtsverlust besteht nun
Wasser.

Manche dieser Salze behalten jedoch ihr Krystallisa-
wasser, oder doch einen Theil davon so hartnäckig,
es auf diese Weise nicht davon getrennt werden
. In vielen Fällen kann man dann die Menge des
tallisationswassers auf folgende Weise bestimmen:
legt eine gewogene Menge des Salzes im fein ge-
nen Zustand in ein Gefäß, und setzt dies in eine
e, die mit warmem Sande angefüllt ist. Die Tem-
ur des Sandes muß indessen nicht so hoch sein, daß
salz dadurch zersetzt wird. Die Schale stellt man
neben Schwefelsäure unter die Glocke der Luft-
e, und pumpt die Luft schnell aus. Nach einiger
bestimmt man das Gewicht des Salzes, und bringt
if dieselbe Weise wieder unter die Glocke der Luft-
e; wenn es hier einige Zeit gestanden hat, wird es
Neuem gewogen. Man wiederholt dies so oft, bis die
n zuletzt angestellten Wägungen übereinstimmen.

Oft kann man das Wasser aus Substanzen nur durch
: anhaltende Hitze austreiben, welche indessen, we-
bei unorganischen, als besonders bei organischen
tanzen, nicht zu sehr erhöht werden darf. Wenn
Substanzen dabei eine große Neigung besitzen, wäh-
des Wägens Wasser wieder anzuziehen, so bedient
sich am besten folgenden Apparats, der von Lie-
(Poggendorff's Annalen, Bd. XXVI. S. 679.) an-
ben ist: Das Rohr *A* ist zur Aufnahme des gepulver-



ten Körpers bestimmt. Es ist zu-
erst leer, und dann mit dem zu
untersuchenden Körper gewogen
worden. Durch Korke wird es
auf der einen Seite mit einer Glas-
röhre *C*, und auf der andern Seite
mit einer mit Chlorcalcium gefüll-

ten Röhre *D* vereinigt, welche mit einem großen Wasser angefüllten Gefäße verbunden ist, dessen W



ser durch einen Heber *E* abgelassen werden kann. bringt das Rohr *A* in das eiserne Gefäß *B* in ein von Wasser oder einer concentrirten Auflösung von Calcium, dessen Temperatur von 50 bis 125° erhitzt werden kann, oder auch in ein Sandbad, dem man eine weit höhere Temperatur geben kann. Wenn man Wasser durch den Heber *E* entfernt, so erneuert sich Luft in dem Apparate *A*. Durch diese erneute Verbindung mit der hohen Temperatur, gelingt es schließlich die zu untersuchende Substanz von allem Wasser zu freien, besonders wenn man an der Röhre *C* eine Chlorcalcium gefüllte Glasröhre anbringt. — Statt Gefäßes mit Wasser kann man eine kleine Luftpumpe anbringen.

Man kann auch statt der Glasflasche sich irgend eines andern geräumigen Gefäßes aus Blech oder Glas dienen, welches auf dieselbe Weise, wie in der Zeichnung, mit dem Rohre verbunden ist, und aus welchem das Wasser durch einen Hahn abgelassen werden kann. Den Ausfluß des Wassers kann man durch das weite oder minder weitere Oeffnen des Hahns reguliren.

Die Bestimmung des Krystallisationswassers in solchen Salzen, in denen es zur Existenz der Verbindung gehört, und die beim Erhitzen zersetzt werden, ohne das Wasser verlieren, ist mit vielen Schwierigkeiten

bunden. Gewöhnlich bestimmt man dann die Menge des Wassers aus den Producten der Zersetzung. Es lassen sich hierzu keine allgemeine Regeln geben, denn die Methoden, die man dann anwenden muß, müssen sich nach der Natur der Bestandtheile des Salzes richten. Salze dieser Art sind z. B. alle phosphorichtsauren und unterphosphorichtsauren Salze. Wie man in diesen den Gehalt an Wasser bestimmen muß, ist schon früher, S. 422., gezeigt worden.

In vielen andern Salzen, welche Wasser enthalten, welches zur Existenz der Verbindung gehört, kann man die Menge desselben bestimmen, indem man eine gewogene Menge des Salzes auf die Weise, wie es weiter unten gezeigt werden soll, mit einem Uebermaasse von Kupferoxyd glüht, und das dabei erhaltene Wasser bestimmt. Enthält die Verbindung aufser Wasser noch Wasserstoff, so ist die ganze Menge desselben in Wasser verwandelt worden; diese Menge muß von der ganzen Menge des Wassers abgezogen werden.

Aufser den Salzen enthalten noch die meisten Säuren Wasser; mit diesen ist es aber in den meisten Fällen so fest verbunden, daß es durch eine Hitze, bei welcher es sich sonst mit Leichtigkeit verflüchtigt, nicht davon getrennt werden kann. Es vertritt in diesen wasserhaltigen Säuren das Wasser die Stelle einer Base, und enthält auch in den meisten Fällen dieselbe Menge Sauerstoff, wie die Base, mit welcher die Säure ein neutrales Salz bildet. Man sättigt daher, um die Quantität des Wassers zu bestimmen, eine gewogene Menge der wasserhaltigen Säure mit einer Base, die damit ein wasserfreies Salz bildet; die Base verbindet sich dann mit der Säure und trennt das Wasser davon. Hierauf bestimmt man das Gewicht des erhaltenen wasserfreien Salzes; wenn nun die Menge der hinzugesetzten Base bekannt ist, so hat man nur nöthig, um den Gehalt an Wasser in der angewandten Säure zu finden, von dem gemein-

schafflichen Gewicht der Base und der wasserhaltigen Säure das des erhaltenen wasserfreien Salzes abzuziehen.

Als Base bedient man sich bei dieser Methode, in fast allen Fällen, am besten des frisch ausgeglühten Bleioxyds; es eignet sich dies besser als Erden und Alkalien hierzu, weil es nicht schnell Kohlensäure anzieht. Die abgewogene Menge der wasserhaltigen Säure löst man in Wasser auf und setzt Bleioxyd im Uebermaasse hinzu; man dampft dann Alles bis zur Trockniss ab, und glüht den Rückstand, wenn dies geschehen kann, ohne die Säure im Bleisalze zu zerstören. Wird die Säure durch Glühen zerstört, so muß man den Rückstand längere Zeit an einem warmen Ort erwärmen, damit sich alles Wasser daraus verflüchtigt. Was nun dieses geglühte oder getrocknete Bleisalz mit Ueberschufs an Bleioxyd weniger wiegt, als die angewandte wasserhaltige Säure und das angewandte Bleioxyd, besteht im Wasser der Säure.

Bildet die wasserhaltige Säure mit einer Base eine ganz unlösliche wasserfreie neutrale Verbindung, so braucht man bloß die Auflösung einer gewogenen Menge der wasserhaltigen Säure im Wasser mit einer Auflösung eines Salzes dieser Base zu vermischen, um aus dem erhaltenen unlöslichen neutralen Salze die Menge des Wassers in der Säure zu finden. Es läßt sich indessen nur in den verschiedenen Verbindungen der Schwefelsäure mit dem Wasser auf diese Weise der Wassergehalt bestimmen. Man löst eine gewogene Menge der wasserhaltigen Säure in vielem Wasser auf, und setzt zu der Auflösung eine Auflösung von Chlorbaryum. Aus der Menge der erhaltenen schwefelsauren Baryterde berechnet man den Gehalt an Schwefelsäure, und findet dann leicht die Menge Wasser, die früher damit verbunden war.

Es verbinden sich zwar noch andere Säuren, z. B. Phosphorsäure, Arseniksäure u. s. w., mit Basen zu in Wasser unlöslichen Salzen, doch kann in ihnen der Was-

nicht auf diese Weise nicht gefälscht werden; denn Säuren bilden mit einer Base mehrere in Wasser lösliche Salze, von denen die neutrale Verbindung nicht sondern sehr oft mit basischen Verbindungen geniederkfällt, wenn auch die aufgelöste Säure genau Ammoniak neutralisirt worden ist. Man müßte noch die Menge der Base in dem erhaltenen Niederschlage durch eine besondere Untersuchung bestimmen. Dies ist aber mit noch mehr Schwierigkeiten verbunden, und man erhält doch nicht immer ein sehr rich- Resultat, weil oft die entstandene Verbindung nicht unlöslich in Wasser ist. Am besten ist es daher, in diesen Säuren nach der oben beschriebenen Methode durch Bleioxyd die Menge des Wassers zu bestimmen; man findet diese auch schon S. 301. und 395. führt.

Wenn in einer wasserhaltigen Säure, die im festen Zustande ist, der Gehalt an Wasser bestimmt werden soll, so sucht man nur eine gewogene Menge davon mit einer gewogenen Menge frisch geglühten Bleioxyds zu nehmen und bis zum Glühen zu erhitzen, wenn die entstandene Verbindung durch das Glühen nicht zersetzt wird. Wassergehalt ergibt sich dann aus dem Gewichtsverluste. Bildet die Säure mit dem Bleioxyd eine leicht auflösbare Verbindung, was sehr häufig der Fall ist, so nimmt man nur das Bleioxyd in einem Platintiegel über die Säure zu legen, und dann das Ganze vorsichtig zu trocknen. Wird das entstandene Bleioxydsalz durch Glühen beim Zutritte der Luft etwas zersetzt, so muß der Versuch in einer Retorte angestellt werden. Man muß in jedem Falle keine zu starke Hitze geben, damit das Bleioxyd das Glas nicht angreifen kann.

Auch mehrere Basen enthalten chemisch gebundenes Wasser, das aus vielen derselben nur durch starke Hitze, entzogen werden kann, z. B. dem Kali und Natron, selbst durch die stärkste Hitze nicht ausgetrieben werden kann. In

letzteren findet man den Gehalt an Wasser auf die Weise, daß man eine gewogene Menge der wasserhaltigen Base in etwas Wasser auflöst, und dann die Auflösung mit einer Säure übersättigt, die mit der Base ein neutrales Salz bildet, das durch Glühen nicht zersetzt wird, und von welchem der Ueberschuß der hinzugesetzten Säure sich leicht verjagen läßt. Man kann sich hierzu der Schwefelsäure, oder besser noch der Chlorwasserstoffsäure bedienen, weil der Ueberschuß der Schwefelsäure vom schwefelsauren Kali oder Natron weit schwerer mit Genauigkeit vertrieben werden kann, als der Ueberschuß der Chlorwasserstoffsäure vom Chlorkalium oder Chlornatrium. Aus dem erhaltenen neutralen wasserfreien schwefelsauren Alkali, oder aus dem erhaltenen Chlorkalium oder Chlornatrium, berechnet man die Menge des trocknen Alkali's, und findet so die Menge Wasser, die vorher damit verbunden war.

Es ist nicht gut möglich, noch mehrere allgemeine Methoden zur Bestimmung des Wassergehaltes in den verschiedenen Verbindungen anzugeben. Im Vorhergehenden sind indessen besonders die Methoden berücksichtigt worden, nach welchen der Wassergehalt in zusammengesetzten Substanzen gefunden werden muß, wenn dies nicht auf die gewöhnlichste Art, durch Erhitzen der Verbindung, geschehen kann. Besondere Vorsichtsmaafsregeln hat man zu nehmen, wenn man in organischen Substanzen den Wassergehalt bestimmen, oder sie davon befreien will; hiervon wird indessen noch weiter unten die Rede sein.

Analyse der Mineralwasser. — Wegen der ausgebreiteten medicinischen Anwendung der Mineralwasser ist die quantitative Analyse derselben von besonderer Wichtigkeit. Es ist schon im ersten Theile dieses Werkes bemerkt worden, welche Bestandtheile man bisher in ihnen gefunden, und auf welche man eine vorzügliche Rücksicht zu nehmen hat. Der Gang der Untersuchung ist daher bei Mineralwassern, welche keine

öhnliche Bestandtheile enthalten, in vielen Fällen dieselbe.

Nach auf dieselbe Weise, wie man mehrere Mineralwässer zu analysiren pflegt, werden auch die Salzsoolen, Brunnen- und Quellwasser, so wie das Meerwasser, untersucht.

Die zu untersuchenden Mineralwässer enthalten oft flüchtige Stoffe aufgelöst, welche beim längeren Zusetzen atmosphärischen Luft aus ihnen theils unzersetzt entweichen, wie das Kohlensäuregas, theils durch dieselbe zersetzt werden, wie Schwefelwasserstoffgas. Von der Kohlensäure enthalten einige Mineralwässer eine solche Menge, daß, wenn sie in gut verkorkten Flaschen aufbewahrt worden sind, oft ein Theil derselben beim Öffnen verloren geht. Der Gehalt an gasförmigen Stoffen in Mineralwässern wird auf eine besondere Weise bestimmt, von welcher weiter unten die Rede sein wird.

Bei der Analyse sehr vieler Mineralwässer, die nur eine höchst unbedeutende Menge von freien gasförmigen Stoffen enthalten, deren Menge oft nicht mehr beträgt, als die Wässer beim längeren Stehen an der atmosphärischen Luft von derselben aufnimmt, nimmt man gewöhnlich bei der quantitativen Analyse auf dieselben nicht Rücksicht. Dazwischen gehören auch die Brunnenwässer, die Salzsoolen und das Meerwasser, welche alle längere Zeit mit der atmosphärischen Luft in Berührung gewesen sind. Bei der Bestimmung man nur die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile. Die Bestimmung letzterer geschieht auf dieselbe Weise auch bei der Analyse der Mineralwässer, welche keine freie gasförmige Stoffe enthalten.

Bei der Analyse der Mineralwässer, welche aufser Kohlensäure viel kohlensaure Alkalien und Erdenarten aufgelöst enthalten (sogenannte alkalische Mineralwässer). Bestimmung der feuerbeständigen Bestandtheile des Mineralwassers. Ohne viele Umstände die zur Analyse bestimmte

Menge des Mineralwassers mit großer Genauigkeit abmessen zu können, bedient man sich einer Flasche mit einem gut eingeschliffenen Stöpsel, von welcher man genau weiß, wie viel sie bei einer gewissen Temperatur destillirtes Wasser enthält, wenn der Stöpsel so aufgesetzt ist, daß keine Luftblase zurückbleibt. Man füllt dann die Flasche mit dem zu untersuchenden Mineralwasser auf gleiche Weise und wägt die Flasche. Man erfährt dann das specifische Gewicht des Mineralwassers. Man bedient sich derselben Flasche während der ganzen Arbeit, nicht nur um die Menge der feuerbestandigen Bestandtheile in der Quantität Mineralwasser zu erfahren, welche die Flasche faßt, sondern auch, um den einen oder den andern Bestandtheil des Wassers in einer bekannten Menge desselben einzeln zu bestimmen, wenn man eine größere Menge desselben sich verschaffen kann.

Enthält das Mineralwasser sehr viele Kohlensäure, so läßt man dasselbe in einem offenen Gefäße so lange stehen, bis sich keine Gasblase mehr an die innere Seite der Wände des Gefäßes absetzt, ehe man das specifische Gewicht des Wassers nimmt. Oft setzt sich dabei ein Niederschlag ab, der vorzüglich aus Eisenoxyd besteht, welches durch die freie Kohlensäure zum Theil als Oxydul im Wasser aufgelöst war. — Diese Vorsicht ist notwendig und muß bei jeder Menge des Mineralwassers angewandt werden, welche zur Analyse der feuerbestandigen Substanzen gebraucht wird.

a) Der Inhalt einer oder mehrerer Flaschen wird vorsichtig bis zur Trockniss abgedunstet. Dies geschieht am besten in einer Schale von Platin, die tarirt worden ist. In Ermangelung einer solchen bedient man sich einer Schale von Porcellan oder Glas. Das Abdampfen muß bei sehr gelinder Wärme geschehen; das Wasser darf während desselben nicht in's Kochen kommen. Es muß auch, wie dies bei Abdampfungen dieser Art immer geschehen muß, die Schale mit Löschpapier bedeckt sein.

damit kein Staub das Wasser verunreinigen könne. — Nach dem Eintrocknen wird nach und nach die Schale stärker erhitzt, so daß sie endlich am Boden gelinde glüht. Nach dem Wägen der tarirten Schale erfährt man die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile in einer gewissen Menge des Mineralwassers.

Die meisten Mineralwasser enthalten geringere oder größere Mengen von organischen Stoffen aufgelöst, welche Ursache sind, daß die feuerbeständigen Bestandtheile des Mineralwassers beim starken Erhitzen gebräunt oder geschwärzt werden. Es ist nicht möglich, die Menge der organischen Materie im Mineralwasser mit Genauigkeit zu bestimmen. Dampft man das Mineralwasser nur so weit ab, daß durch die Hitze die organische Materie noch nicht zerstört wird, so kann man, wegen der hygroscopischen Eigenschaft derselben, die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile schwer bestimmen. Es ist daher am besten, den feuerbeständigen Rückstand beim Zutritte der Luft so lange zu erhitzen, bis die organische Materie fast ganz darin zerstört worden ist, wenn dieselbe in nicht zu großer Menge vorhanden ist, oder wenn es nicht von besonderem Interesse ist, die Natur derselben genau zu bestimmen. Ist dieselbe in zu großer Menge im Mineralwasser enthalten, so ist oft das Zerstören derselben durch die Hitze schwer; auch können dabei einige unorganische Bestandtheile des Mineralwassers zersetzt werden.

Enthält das Mineralwasser sehr wenige feuerbeständige Substanzen, und muß man daher eine große Menge desselben in einer größeren Schale abdampfen, die nicht tarirt werden kann, so ist man oft genöthigt, die Bestimmung der Menge der feuerbeständigen Bestandtheile zu unterlassen, weil es sehr schwer ist, dieselben aus einer größeren Schale in einen kleinen Platintiegel zu bringen. Einige derselben setzen sich nämlich sehr fest an die Wände der Schale während des Abdampfens an, und können von denselben nicht mechanisch losgemacht werden.

In diesem Falle ist es auch selbst nicht einmal nöthig, das Mineralwasser bis zur Trockniß abzdampfen; man braucht es nur so weit abzurauchen, bis die auflöslichen Salze anschleissen wollen.

b) Die gewogenen feuerbeständigen Substanzen, oder auch die nicht ganz bis zur Trockniß abgedampfte Masse, werden darauf mit Wasser behandelt. Die im Wasser unlöslichen Substanzen werden auf einem möglichst kleinen gewogenen Filtrum filtrirt und ausgesüßt. Sie werden darauf möglichst scharf getrocknet und gewogen. Sie bestehen vorzüglich aus Kieselsäure, aus kohlensauren Erdarten und Eisenoxyd, welche gewöhnlich vorher als zweifach kohlensaure Salze im Wasser aufgelöst waren, und manchmal auch noch Phosphorsäure enthalten, oder zum Theil auch als Fluorverbindungen darin enthalten sind. — Hatte man die feuerbeständigen Bestandtheile nach dem Abdampfen des Wassers zu stark geglüht, so hat die kohlensaure Talkerde ihre Kohlensäure verloren.

Die Kieselsäure ist in den Mineralwassern in den meisten Fällen wahrscheinlich in den organischen Substanzen desselben enthalten. Die meiste Kieselsäure mag oft in die Mineralwasser durch die Infusionsthierchen mit Kieselpanzern (*Bacillariae* und *Naviculae*) kommen.

Etwas Aehnliches mag selbst hinsichtlich des Eisengehalts der Mineralwasser bisweilen statt finden, wenn derselbe nicht in ihnen aufgelöst ist, sondern als Ocker einen Absatz bildet. Dieser besteht oft aus Infusionsthierchen, deren Panzer aus Eisenoxyd mit etwas Kieselsäure besteht (*Gallionella ferruginea* und *aurichalcea Ehrenbergii*).

c) Die Auflösung der im Wasser löslichen Salze kann bei genauen Analysen wiederum abgedampft und der trockene Rückstand geglüht werden. Es geschieht dies bloß, um das Gewicht derselben unmittelbar, und nicht nach Wägung der unlöslichen Salze, durch den Verlust zu bestimmen. Hat man das Gewicht letzterer

mit hinreichender Genauigkeit bestimmt, so kann dieses Abdampfen besser ganz unterbleiben.

Hat man indessen die Auflösung abgedampft, so löst man nach dem Wägen die Salze wiederum im Wasser auf. Manchmal kann dabei eine sehr unbedeutende Menge ungelöst bleiben. Es ist dies gewöhnlich Talkerde, deren Gewicht man bestimmt.

Die Flüssigkeit wird darauf vorsichtig mit Essigsäure übersättigt und wiederum bis zur Trockniß abgedampft. Hatte das alkalische Salz etwas Kieselsäure aufgelöst, so bleibt diese ungelöst zurück, im entgegengesetzten Falle löst sie sich klar auf. Das Abdampfen kann indessen unterbleiben, wenn überhaupt der Gehalt der Kieselsäure im Wasser sehr unbedeutend ist.

Ist das Abdampfen indessen geschehen, so sind in der von der Kieselsäure getrennten Flüssigkeit von Säuren gewöhnlich nur Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure enthalten; durch die Sättigung mit Essigsäure ist die in den löslichen Salzen enthaltene Kohlensäure verjagt worden.

Man setzt zu der Flüssigkeit eine Auflösung von essigsaurer oder salpetersaurer Baryterde, nachdem man vorher freie Essigsäure oder Salpetersäure hinzugefügt hat. Die erhaltene schwefelsaure Baryterde wird gegläht und gewogen, und darauf der Gehalt an Schwefelsäure im Mineralwasser berechnet. Es ist dies die ganze Menge dieser Säure im Mineralwasser, wenn unter den auflöslichen Salzen desselben kohlensaures Alkali zugegen ist.

Zu der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit wird darauf eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gesetzt, um die Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber zu fällen, dessen Menge genau bestimmt wird. Es enthält die ganze Menge von Chlor, die im Mineralwasser enthalten ist. — Enthält das Mineralwasser eine Jodverbindung aufgelöst, so wird mit dem Chlor-

silber auch Jodsilber niedergeschlagen. Bei den Analysen der Mineralwasser kann man letzteres vom Chlorsilber mittelst Ammoniak trennen. Bei Gegenwart einer Bromverbindung wird dann auch noch Bromsilber gefällt. — Wie man, wenn man große Quantitäten des Mineralwassers untersuchen kann, den Bromgehalt und auch den Jodgehalt gleichsam concentriren kann, ist S. 574. und 578. gezeigt worden.

Da es von Wichtigkeit ist, den Gehalt von Schwefelsäure und von Chlorwasserstoffsäure sehr genau zu bestimmen, so thut man wohl daran, wenn man eine große Menge des Mineralwassers sich verschaffen kann, diese beide Säuren in andern Mengen des Wassers zu bestimmen. Man wendet zu diesem Ende eine durch die oben erwähnte Flasche bestimmte Menge des Mineralwassers zur Bestimmung der Schwefelsäure an. Man setzt zu dem Wasser freie Chlorwasserstoffsäure, und fällt die Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum als schwefelsaure Baryterde. Es ist nicht nöthig, diese Bestimmung der Schwefelsäure im Mineralwasser besonders vorzunehmen, wenn unter den auflöslichen Salzen etwas phosphorsaures Alkali zugegen ist, da, wie weiter unten gezeigt werden wird, bei Bestimmung der Phosphorsäure auch die der Schwefelsäure genau geschehen kann.

Eine andere durch die Flasche bestimmte Menge des Mineralwassers wird durch Salpetersäure sauer gemacht, und zur Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt.

d) In den löslichen Salzen ist die Base der Säuren gewöhnlich Natron. Es kann indessen im Mineralwasser auch Kali und selbst Lithion zugegen sein; auch können selbst sehr kleine Mengen von Phosphorsäure mit diesen Alkalien verbunden sein, obgleich bei Anwesenheit von Lithion, und besonders von Kalkerde, diese fast nur unwägbare sein können.

Man bereitet sich aus einer bestimmten Menge des

Mineralwassers eine neue Menge der feuerbeständigen Bestandtheile, und behandelt diese auf die oben in *b*) erwähnte Weise, um die löslichen Salze von den unlöslichen zu trennen. Die Auflösung der erstern wird vermittlest Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und um daraus die Schwefelsäure zu entfernen, dieselbe mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt. Die erhaltene schwefelsaure Baryterde kann, zur Bestätigung früherer Versuche, ihrem Gewichte nach bestimmt werden. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird bis zu einem geringen Volum verdunstet, darauf in eine Flasche gethan, welche verschlossen werden kann, und in derselben mit Ammoniak etwas übersättigt. Ist ein geringer Gehalt von Phosphorsäure vorhanden, so wird derselbe nach einiger Zeit in der gegen den Zutritt der Luft geschützten Flüssigkeit als phosphorsaure Baryterde gefällt werden. Man filtrirt dieselbe, so viel wie möglich gegen den Zutritt der Luft geschützt, und bestimmt das Gewicht derselben, wenn ihre Menge dazu nicht zu gering ist. Auch wenn dies nicht der Fall sein sollte, so kann man wegen der geringen Menge in derselben nicht gut die Phosphorsäure auf die Weise bestimmen, wie es S. 410. gezeigt worden ist. Man kann sie für basisch (vier Fünftel) phosphorsaure Baryterde halten, und den Gehalt an Phosphorsäure danach berechnen.

Die von der phosphorsauren Baryterde, wenn diese gefunden wurde, abfiltrirte Flüssigkeit wird mit einem Ueberschuß einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak versetzt, um die Baryterde fortzuschaffen; die von der kohlensauren Baryterde getrennte Auflösung wird bis zur Trockniß abgedunstet, und der trockene Rückstand bis zur Verjagung des Chlorwasserstoff-Ammoniaks geglüht und gewogen. Er besteht aus Chlornatrium, kann aber Chlorkalium und selbst auch Chlorlithium enthalten. Man löst das geglühte Salz in Wasser, und versetzt es mit einer Auflösung von Platinchlorid oder von Natriumplatinchlorid, dampft alles bei sehr gelinder Wärme bis

zur Trocknifs, und löst den Rückstand in Alkohol 0,84 spec. Gewicht auf. Bei Gegenwart von Kali Mineralwasser bleibt dann Kaliumplatinchlorid ungelöst zurück, aus dessen Menge die des Chlorkaliums bestimmt wird, welche man von der des Chlornatriums ab dessen Menge dann richtig bestimmt wird, wenn nicht gleich Chlorlithium in demselben vorhanden war.

e) Vermuthet man im Mineralwasser Lithion, so hat man dasselbe bei der qualitativen Untersuchung gefunden, so müssen, da die Menge desselben in je Falle immer ziemlich unbedeutend ist, aus einer bestimmten grossen Menge des Mineralwassers die nach dem dampfen desselben erhaltenen löslichen Salze blofs Bestimmung des Lithions dargestellt werden. Zu der Lösung derselben setzt man eine Auflösung von phosphorsaurem Natron und etwas freies kohlen-saures Natron dampft das Ganze bis zur Trocknifs ab, und gewinnt phosphorsaure Natron-Lithion auf die Weise, wie es S. 48 gezeigt worden ist. Man berechnet, wie viel Chlorlithium es entspricht, und zieht es von dem erhaltenen Gewicht des Chlornatriums ab.

Hat man nun die Menge des Natrons, so wie die kleinen Mengen von Kali und Lithion, bestimmt, so man ferner die Menge der Schwefelsäure und der Chl-wasserstoffsäure im Mineralwasser, so berechnet man nach die Menge des schwefelsauren Natrons und Chlornatriums, und findet dann die Menge der Kohlensäure oder des kohlen-sauren Natrons aus dem Verlust. Die kleine Menge von Kali kann man als schwefelsaures Kali, und die kleine Menge von Lithion als kohlen-saures Lithion berechnen; doch nur aus einer gewissen Willkühr, indem man annimmt, dafs in gemengten Salzen die stärksten Basen mit den stärksten Säuren verbunden sind.

Um die Menge des kohlen-sauren Natrons im Mineralwasser auf eine andere Weise zu bestimmen, werde

liebig, aus einer bestimmten Menge des Minerals durch Abdampfen die unlöslichen Bestandtheile abgetrennt (a, b), und die Auflösung mit reinem Chlorwasser-Ammoniak versetzt, worauf man sie mit Vorabdampft, und den Rückstand bis zur Entfernung ammoniakalischen Salze glüht. Das Chlorwasser-Ammoniak zerlegt beim Erhitzen die kohlensauren, und es bleibt eine dem kohlensauren Salze entsprechende Menge von Chlormetall zurück. Wird der Rückstand in Wasser aufgelöst, und die Auflösung wie bei der salpetersaurer Silberoxydauflösung gefällt (nachdem man sie vorher mit einigen Tropfen Salpetersäure gemischt hat), so erhält man mehr Chlorsilber als bei der Bestimmung des Chlors in c) (S. 613. oder 614.). Man trennt letztere Menge Chlorsilber von ersterer ab, so erhält man aus dem Ueberschusse des Chlorsilbers die Menge des kohlensauren Natrons nach den Tabellen (Natrium).

Es ist nun noch der Gang der Untersuchung der Bestandtheile des Mineralwassers zu beschreiben, welche beim Abdampfen desselben im Wasser unlöslich geblieben waren. Man löst sie in Salpetersäure auf und fällt die Auflösung bis zur Trockniss ab. Dies muß in Platintiegel geschehen, welchen man während der Abdunstung mit einer Glasplatte bedeckt hält. Bei Gegenwart von einer Fluorverbindung findet man dann etwas angegriffen, besonders wenn man es anfeuchtet.

Man sieht dies vorzüglich, wenn man die Trockniss an die Glasplatte setzt, auf derselben knetet. Wenn dies nicht geschieht, kann man von der Anwesenheit einer Fluorverbindung überzeugt sein. Die eingetrocknete salpetersaure Salzmasse wird durch Salpetersäure angefeuchtet und nach einer halben Stunde mit Wasser übergossen. Es bleibt dann Kieselsäure ungelöst zurück, deren Gewicht man bestimmt.

Die von der Kieselsäure abfiltrirte salpetersaure

Auflösung wird darauf mit reinem Ammoniak übersättigt. Der dadurch entstehende grössere oder geringere Niederschlag wird schnell, und möglichst gegen den Zutritt der Luft sorgfältig geschützt, filtrirt.

h) In der von diesem Niederschlage getrennten Flüssigkeit wird vermittelst oxalsauren Ammoniaks die Kalkerde gefällt, welche manchmal eine Spur von Manganoxyd enthalten kann, wenn dasselbe im Mineralwasser in nicht zu unbedeutender Menge zugegen ist (S. 70.). Die oxalsaure Kalkerde wird auf die Weise, wie es S. 20. gezeigt wurde, in kohlensaure Kalkerde verwandelt. Die Menge des Mangans in der gefällten oxalsauren Kalkerde ist indessen gewöhnlich so unbedeutend, daß sie oft kann, nach Auflösung der kohlensauren Kalkerde in Chlorwasserstoffsäure, vermittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniak von der Kalkerde getrennt werden kann.

Die gefällte Kalkerde kann oft noch Strontianerde enthalten. Man löst die kohlensaure Kalkerde nach dem Wägen in Salpetersäure auf, und trennt von ihr die gewöhnlich sehr kleine Menge der Strontianerde auf die Weise, wie es S. 21. angegeben ist. Es ist nothwendig, die erhaltene Strontianerde auf einen Kalkerdegehalt zu prüfen.

i) Die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Auflösung enthält die größte Menge der im Mineralwasser befindlichen Talkerde. Da als Säure nur Salpetersäure in der Flüssigkeit enthalten ist, so kann man dieselbe bei zur Trockniss abdampfen, und die trockene Masse stark glühen, um die Talkerde zu erhalten. Dies kann auch geschehen, wenn statt der Salpetersäure Chlorwasserstoffsäure zur Auflösung des unlöslichen Rückstandes angewandt worden ist, wenn man dabei die Vorsichtsmaßregeln beobachtet, welche S. 41. angeführt worden sind. Man wägt die geglühte Talkerde. Sie enthält gewöhnlich noch etwas kohlensaures Natron, da dasselbe mit der kohlensauren Talkerde ein sehr schwerlösliches Doppel-

bildet, welches beim Glühen zersetzt wird, wenn Talkerde ihre Kohlensäure verliert. Aus demselben findet man oft bei der Wiederauflösung der im Wasser löslichen Salze etwas Talkerde, wie dies in c) bemerkt wurde.

Man behandelt den geglühten Rückstand mit Wasser, welches das kohlensaure Natron auflöst, dessen Aufguss man bis zur Trockniss abdampft, um die Menge Talkerde zu bestimmen. Man muss es mit Chlorwasserstoffsäure sättigen, um zu sehen, ob dadurch nicht eine kleine Menge eines zerfließlichen Salzes gebildet wird, Anwesenheit von Talkerde in dem kohlensauren Natron anzuzeigen würde.

Die geglühte Talkerde kann noch etwas Mangan enthalten, welches man, nach Auflösung derselben in Chlorwasserstoffsäure, wobei oft auch eine Spur von Kieselsäure ungelöst zurückbleibt, und Sättigung der Aufguss mit Ammoniak, durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmangan zu fällen suchen muss. Die kleine Menge desselben braucht man bloß stark zu glühen und als Manganoxyd-Oxydul zu berechnen. Nach Abzug des Gewichts desselben, so wie des vom ersten kohlensauren Natron, erhält man erst das der Talkerde.

Um sich noch mehr von der Richtigkeit der Menge Talkerde zu überzeugen, kann man noch in der vom Schwefelmangan abfiltrirten Flüssigkeit, nachdem in ihr die Chlorwasserstoffsäure der Ueberschuss des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks zerstört worden ist, die aufgetrocknete Talkerde durch phosphorsaures Natron mit einem Ueberschuss von Ammoniak fällen.

k) Der Niederschlag, welcher in g) durch Ammoniak aus der salpetersauren Auflösung der Erden erhalten wurde, wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. In der Auflösung ist die ganze Menge des im Mineralwasser enthaltenen Eisenoxyduls als Eisenoxyd enthal-

ten; sie enthält oft noch kleine Mengen von Thonerde von Phosphorsäure, Manganoxyd, und bei etwas reichlicher Gegenwart der letzteren auch Kalkerde (S. 71.) und etwas Talkerde, deren Menge um so größer ist, je weniger die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit sauer gewesen ist.

Die chlorwasserstoffsaurer Auflösung wird mit einer Auflösung von reinem Kali übersättigt und damit gekocht. Die erhaltene Fällung von Eisenoxyd wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und die Auflösung, nach Sättigung derselben mit Ammoniak, durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt. Das erhaltene Schwefeleisen, das in manchen Fällen etwas Schwefelmangan enthalten kann, wird beim Zutritte der Luft stark geglüht und dadurch in Eisenoxyd verwandelt. Ist die Menge des erhaltenen Schwefeleisens indessen etwas bedeutend, so behandelt man es, um es in Eisenoxyd zu verwandeln, auf die Weise, wie es S. 77. gezeigt worden ist. Die kleine Menge des Mangans kann auf die bekannte Weise vom Eisen getrennt werden.

Die vom Schwefeleisen getrennte Flüssigkeit, die etwas Phosphorsäure und Spuren anderer Substanzen enthalten kann, wird mit Chlorwasserstoffsäure etwas übersättigt, um das in ihr befindliche Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu zerstören, und dann nach Abscheidung des Schwefels filtrirt. In der filtrirten chlorwasserstoffsaurer Auflösung kann Ammoniak einen sehr geringen Niederschlag hervorbringen, der vorzüglich aus phosphorsaurer Kalkerde und Talkerde bestehen wird.

Die alkalische Flüssigkeit, aus welcher das Eisenoxyd abgeschieden worden ist, wird mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt; man läßt sie darauf längere Zeit stehen und erwärmt sie, damit alle Kohlensäure aus ihr entweichen kann. Ammoniak kann dann in ihr einen geringen Niederschlag hervorbringen, der Thonerde und Phosphorsäure enthalten kann. Die Menge desselben ist

nlich so gering, daß es unmöglich ist, noch eine Trennung der Bestandtheile desselben auf die vorzunehmen, wie dies S. 408. gezeigt wurde. Man thut daher in den meisten Fällen begnügen, in den Gegenwart der Phosphorsäure durch Borsäure Eisendraht mittelst des Löthrohrs zu beweisen (7. des ersten Theils), und sich überzeugen, daß Thonerde in demselben keine andere Base enthält, was man schon daran sieht, daß der Niederschlag mit salpetersaurer Kobaltauflösung befeuchtet, und durch die Flamme des Löthrohrs stark erhitzt, schön wird.

Bei der Analyse dieses in g) mittelst Ammoniak einen Niederschlags kann man sich auch mit vielen Theile der Methode bedienen, die S. 415. erwähnt. Man löst den Niederschlag in Chlorwasserstoff auf, neutralisirt die Auflösung mit kohlensaurem Ammoniak, und fällt durch's Kochen das Eisenoxyd.

Da in dem Mineralwasser eine Fluorverbindung enthalten ist, so ist dieselbe gewöhnlich in diesem in g) durch Ammoniak erzeugten Niederschlag enthalten, da nämlich das Fluor als Fluorcalcium zugegen ist. Wenn man sich bei der qualitativen Untersuchung von der Gegenwart des Fluors im Mineralwasser überzeugt hat, so kann man zwar die durch Abdampfen im Wasser unlöslich gewordenen Bestandtheile des Mineralwassers in Salzsäure auflösen, wie dies in f) gezeigt wurde, dampft aber nicht zur Erhaltung der Kieselsäure die Auflösung im Trocknis ab, sondern filtrirt die Auflösung von Theil der Kieselsäure ab, welcher sich in der Salzsäure nicht aufgelöst hatte, und übersättigt sie dann mit Ammoniak. Der geglühte und gewogene Niederschlag wird in einem Platintiegel mit Schwefelsäure überworfen, wodurch Fluorwasserstoffsäure entwickelt wird, welche wohl Kieselfluorwasserstoffsäure entweicht, wenn der Niederschlag Kieselsäure enthalten war. Die

saure Masse wird in vielem Wasser aufgelöst, und in dieser Auflösung vermittelt Ammoniak das Eisenoxyd, so wie die Phosphorsäure, die Thonerde und eine Spur von Talkerde, gefällt. Der Niederschlag wird, gegen den Zutritt der Luft geschützt, filtrirt, und dann ferner analysirt, wie es so eben gezeigt wurde. In der abfiltrirten Flüssigkeit wird aber vermittelt oxalsauren Ammoniak die Kalkerde gefällt, welche als Fluorcalcium im Mineralwasser zugegen war.

Untersucht man ein eisenhaltiges Mineralwasser, welches in verkorkten Flaschen oder Krügen versandt worden ist, so hat ein kleiner Theil des Eisenoxyds sich mit dem Gerbstoff des Korkes verbunden und denselben schwarz gefärbt; ein anderer größerer Theil hat sich oft so fest an die innere Seite der Gefäße angesetzt, daß er durch mechanische Mittel nicht davon losgemacht werden kann. Er kann dann durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden. Auch den schwarz gefärbten Kork muß man mit etwas von dieser Säure digeriren; beide chlorwasserstoffsäure Auflösungen können dann mit der Auflösung des in g) durch Ammoniak entstandenen Niederschlags in Chlorwasserstoffsäure vereinigt werden.

Bei der Berechnung der im Wasser unlöslichen Bestandtheile des Mineralwassers führt man den gefundenen Fluorgehalt als Fluorcalcium an, da es als solches wahrscheinlich fast immer im Mineralwasser enthalten ist; die Kalkerde, Strontianerde und Talkerde werden als einfach kohlensaure Salze angeführt, weil sie als solche in dem im Wasser unlöslichen Rückstand enthalten sind, obgleich sie im Mineralwasser selbst als zweifach kohlensaure Verbindungen aufgelöst sind. Aus demselben Grunde auch wird der gefundene Eisen- und Mangangehalt als Eisenoxyd und Manganoxyd angeführt, obgleich beide Metalle im Mineralwasser als zweifach kohlensaure Oxydverbindungen enthalten sind. Die erhaltene Thonerde ist

phosphorsaure oder schwefelsaure Thonerde, oder als Orälinium im Mineralwasser enthalten.

Die alkalischen Mineralwasser bilden fast immer, da das Wasser ihrer Quellen mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommt, Absätze, die in ihrer Zusammensetzung mit den Substanzen übereinkommen, welche bei der Untersuchung als unlösliche Bestandtheile beim Abdampfen des Mineralwassers abgeschieden werden. Man erhält sich diese Absätze oft in großen Mengen verschafft.

Da nun einige Bestandtheile, wie Fluor, Phosphor, Thonerde, Strontianerde, Manganoxydul u. s. w., in so außerordentlich kleiner Menge im Mineralwasser enthalten sind, daß man entweder ihre Gegenwart bei der Analyse gar nicht erkennt, oder sie nicht quantitativ abgeschieden werden können, so kann eine gewöhnliche größere Menge jenes Absatzes der Untersuchung verworfen, und durch dieselbe jene seltenen Bestandtheile mit größerer Genauigkeit bestimmt werden. Man erhält sich überzeugen, daß dieser Absatz hinsichtlich der Zusammensetzung mit der der beim Mineralwasser abgeschiedenen unlöslichen Hauptbestandtheile wirklich übereinkommt; dann kann man letztere, so wie die seltenen Nebenbestandtheile, aus der Analyse des Absatzes bestimmen. Berzelius hat sich dieser Methode zuerst bei der Untersuchung des Carlsbader Wassers bedient, und auch die Untersuchung der sich aus diesem Wasser abhebenden Sprudelsteine seltene Bestandtheile im Wasser gefunden, welche Allen entgangen waren, die sich vorher bei der Analyse jenes Wassers beschäftigt hatten.

Der Gang der Untersuchung eines Mineralwassers kann sich wesentlich modificiren, wenn die Quantität dessen, die man der Analyse unterwerfen kann, nur sehr gering ist. Hierbei ist es fast immer nicht möglich, die in so kleinen Mengen vorkommenden Bestandtheile zu bestimmen, zumal wenn auch die Menge der Bestandtheile im Wasser überhaupt nicht groß ist.

Wenn man nur einige Loth eines solchen Wassers zu untersuchen hat, so muß man selbst das Abdampfen des Wassers zur Bestimmung der festen Bestandtheile des Wassers unterlassen, und nur die Mengen der gefundenen Stoffe von der Menge des untersuchten Wassers abziehen.

Bei folgendem Gange der Untersuchung kann man in einer und derselben kleinen Menge von Mineralwasser die Hauptbestandtheile bestimmen: Man versetzt eine bestimmte Menge des Mineralwassers mit etwas Salpetersäure, und bestimmt durch salpetersaure Silberoxydauflösung die Menge des Chlors als Chlorsilber, darauf vermittelt einer Auflösung von salpetersaurer Baryterde die Menge der Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde. In der abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man durch Schwefelwasserstoffgas das überschüssig zugesetzte Silberoxyd, und setzt darauf, ohne vorher zu filtriren, Schwefelsäure hinzu, um die überschüssige Baryterde zu entfernen, worauf man Schwefelsilber und schwefelsaure Baryterde gemeinschaftlich abfiltrirt. Man muß letztere gut aussüßen, damit sie nicht schwefelsaure Kalkerde enthalte. Die filtrirte Flüssigkeit sättigt man mit Ammoniak und setzt oxalsaures Ammoniak hinzu, um die Kalkerde als oxalsäure Kalkerde zu bestimmen. Die davon getrennte Flüssigkeit wird abgedampft, die abgedampfte Masse geglüht und gewogen, nachdem sie während des Glühens mit etwas kohlen-saurem Ammoniak behandelt worden ist. Sie wird in Wasser aufgelöst, und aus der Auflösung vermittelt essigsaurer Baryterdeauflösung die Schwefelsäure gefällt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird abgedampft; die abgedampfte Masse geglüht und mit Wasser behandelt, giebt kohlen-saures Natron, das auf einen Gehalt an Kali untersucht werden kann. Aus dem im Wasser Unge-lösten wird durch Auflösung in Chlorwasserstoffsäure und Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure schwefelsaure Talkerde erhalten, aus welcher man den Gehalt an Talkerde

rechnet. Talkerde und Natron, zu schwefelsauren berechnet, müssen im Gewichte mit der gemessenen Masse übereinstimmen, aus welcher man beide Theile dargestellt hat. Man berechnet aus dem Verhältnisse der Schwefelsäure und des Chlors die Menge der schwefelsauren Alkali's und des Chlornatriums; ist in der Säure und des Chlors vorhanden, als zur Sättigung des gefundenen Alkali's nothwendig ist, so ist der übrige Theil der Erden als doppelt kohlensaure Erde im Mineralwasser enthalten. Bei den alkalischen Brunnenwassern ist indessen der Gehalt von Schwefelsäure und von Chlor nicht hinreichend, um das Alkali zu sättigen; ein sehr großer Theil desselben, so wie die ganze Menge der Erden, sind als doppelt kohlensaure Salze vorhanden.

Bestimmung der flüchtigen Bestandtheile des Mineralwassers. — Es ist gewöhnlich nur Kohlendioxidgas, dessen Volum in Mineralwassern bestimmt werden muß; dasselbe kann mit unbedeutenden Mengen von Sauerstoffgas und von Stickstoffgas gemengt sein. Von der Menge des Mineralwassers an Schwefelwasserstoffgas wird später die Rede sein.

Die Bestimmung des Volums des im Mineralwasser aufgelösten Kohlendioxids mit Genauigkeit zu bestimmen, ist oft schwer. In Mineralwassern, welche sehr reich daran sind, enthalten sie kohlensauren Alkalien und Erden als zweifach kohlensaure Salze aufgelöst, und dann noch oft so viel freie Kohlensäure, als das salzhaltige Wasser bei der Temperatur, welche demselben eigenthümlich ist, aufzunehmen mag. Gewöhnlich bestimmt man das aufgelöste Kohlendioxidgas dem Volum nach auf die Weise, daß man in einer bestimmten Menge des Mineralwassers die gasförmigen Bestandtheile durch's Kochen austreibt. Wenn man hierdurch die bloß im Wasser aufgelöste Kohlensäure aus dem Wasser ausgetrieben werden kann, so

entbindet sich zu gleicher Zeit Kohlensäuregas aus den aufgelösten zweifach kohlensauren Salzen. Die zweifach kohlensauren Erden verlieren die Hälfte der Kohlensäure, indem sie sich in einfach kohlensaure Salze verwandeln; die Menge von Kohlensäure hingegen, welche die zweifach kohlensauren Alkalien verlieren, kann nicht bestimmt werden, weil die Auflösungen derselben mehr oder weniger Kohlensäure nach der Dauer des Kochens und dem Drucke der Wasser- oder Quecksilbersäule, den das entweichende Gas zu überwinden hat, verlieren.

Die aus einem Mineralwasser durch längeres Kochen entbundene Kohlensäure führt man gewöhnlich bei den Analysen der Mineralwasser unter dem Namen der freien und halbgebundenen Kohlensäure an. Dieser Ausdruck hat, wie sich aus dem so eben Gesagten ergibt, etwas sehr Unbestimmtes.

Da es von keinem Werthe ist, die Menge der Kohlensäure gasförmig zu bestimmen, welche durch's Kochen aus dem Mineralwasser ausgetrieben werden kann, indem das Volum desselben bei mehreren Versuchen nie dasselbe ist, so ist es am besten, die ganze Menge der aufgelösten Kohlensäure durch Fällung, vermittelst einer Auflösung von Chlorcalcium oder von Chlorbaryum, zu bestimmen.

Von diesen beiden Salzen hat unstreitig das Chlorbaryum so bedeutende Vorzüge vor dem Chlorcalcium, daß man sich desselben allein nur bedienen muß.

Man versetzt ein bestimmtes Volum des Mineralwassers mit kohlensäurefreiem Ammoniak, und setzt darauf Chlorbaryumauflösung in hinreichender Menge hinzu, worauf man die Flasche fest gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft verschließt und nach dem Umschütteln sie mehrere Stunden ruhig stehen läßt. Der Niederschlag enthält die ganze Menge der Kohlensäure an Baryterde gebunden, ferner die ganze Menge der im Mineralwasser enthaltenen Schwefelsäure als schwefelsaure

ryterde, so wie auch die Substanzen des Mineralwassers, welche sich durch Abdampfen desselben als unlösliche Bestandtheile ausscheiden. Nachdem der Niederschlag sich vollkommen abgesetzt hat, wird die überstehende Flüssigkeit von demselben durch ein Filtrum abgossen, der Niederschlag mit heissem Wasser übergossen, und nach Verstopfung der Flasche wird dieselbe so lange hingestellt, bis der Niederschlag sich wieder vollständig gesenkt hat, worauf diese Operation noch einige Male wiederholt wird (S. 516.). Endlich bringt man den Niederschlag aufs Filtrum, und süsst ihn so lange mit heissem Wasser aus, bis etwas von der filtrirten Flüssigkeit, mit etwas Salpetersäure versetzt, eine salpeterartige Silberoxydauflösung nicht mehr trübt. Während des Strimens der Flüssigkeiten muß der Zutritt der atmosphärischen Luft abgehalten werden. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag geglüht und seinem Gewichte nach bestimmt. Von dem Gewichte desselben zieht man die Menge der unlöslichen Bestandtheile ab, die sich beim Abdampfen eines gleichen oder proportionalen Volums Mineralwassers absetzen, nachdem diese geglüht worden sind; ferner auch die Menge der schwefelsauren Baryterde, welche die im Mineralwasser enthaltene Schwefelsäure bildet. Der Rest ist kohlensaure Baryterde, aus welcher man den Gehalt an Kohlensäure genau berechnen kann.

Wendet man Chlorcalciumauflösung zur Fällung der Kohlensäure statt der Chlorbaryumauflösung an, so ist der Gebrauch derselben mit mehreren Unannehmlichkeiten verknüpft. Der Niederschlag der kohlensauren Kalksalze setzt sich oft zum Theil so fest an die Wände des Gefäßes an, daß er nicht durch mechanische Mittel losgemacht werden kann, sondern in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden muß, worauf man von Neuem den Kalkgehalt in der Auflösung durch kohlensaures Ammoniak fällen muß. Bei dem Niederschlage der kohlensauren

ren Baryterde ist dies nicht so leicht der Fall. Die kohlen-saure Baryterde kann man glühen, ohne daß sie im mindesten etwas von ihrem Kohlensäuregehalte verliert, während man beim Glühen der kohlen-sauren Kalkerde die Vorsichtsmaafsregeln beobachten muß, die S. 20. erwähnt worden sind. Durch eine Chlorcalciumauflösung wird ferner nicht der ganze Schwefelsäuregehalt als schwefelsaure Kalkerde gefällt; es ist daher nöthig, die Menge der schwefelsauren Kalkerde im Niederschlage noch durch einen besonderen Versuch zu bestimmen, indem man denselben mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol behandelt, wodurch die schwefelsaure Kalkerde ungelöst bleibt, welche mit Spiritus ausgewaschen werden muß.

Etwas verwickelter wird die Untersuchung, wenn in dem Mineralwasser noch phosphorsaures Alkali enthalten ist, denn dann enthält der Niederschlag noch phosphorsaure Baryterde. Es ist dies indessen selten der Fall, und wenn kohlen-saure Kalkerde im Mineralwasser enthalten ist, so kann die Menge des phosphorsauren Alkali's nur so gering sein, daß sie fast vernachlässigt werden kann. Uebrigens hat man durch die Analyse des Mineralwassers die Menge des phosphorsauren Alkali's bestimmt, und kann daher die entsprechende Menge der phosphorsauren Baryterde im Niederschlage berechnen.

Man kann auch nach dem Glühen des Baryterdeniederschlags in demselben den Kohlensäuregehalt unmittelbar bestimmen, indem man denselben in einer mit Quecksilber gefüllten Glasröhre durch Chlorwasserstoffsäure setzt (S. 512.).

Das Schwierigste bei dieser Untersuchung ist die Art, wie man ein Volum eines sehr an Kohlensäure reichen Mineralwassers bestimmt, ohne etwas von dem während der Bestimmung entweichenden Kohlensäuregase zu verlieren. Denn so wie das Wasser in Berührung mit atmosphärischer Luft kommt, treibt diese, indem sie sich mit dem Wasser verbindet, eine äußerst bedeutende Menge

Kohlensäure aus. Wenn man daher auf die gewöhnliche Weise das Mineralwasser in die Flasche zur Bestimmung des Volums bringt (S. 610.), so hat man einen beträchtlichen Verlust an Kohlensäure.

Die Bestimmung der Kohlensäure wird daher am zweckmässigsten an der Quelle selbst vorgenommen. Die Bestimmung des Volums des Wassers zu diesem Versuche kann, nach Liebig, auf folgende Weise geschehen:

Man bringt in eine Flasche mit etwas weitem Halse ein bekanntes Volum einer Mischung von Chlorbaryumauflösung und Ammoniak, und befestigt in die Oeffnung einen Korkstöpsel, welcher mit zwei Löchern durchbohrt ist. In beide Oeffnungen befestigt man offene Glasröhren von gleichem Durchmesser, von denen die eine einen halben Zoll, die andere vier Zoll oberhalb des Korkes hervorsteht. Es ist zweckmässig, wenn die Glasröhren innerhalb der Flasche länger sind als der Kork; die eine, und zwar die kürzere, geht, von dem Korke an gerechnet, zwei Zoll, die andere ein Zoll in die Flasche hinein. Wenn diese Vorrichtung unter den Spiegel des Wassers getaucht wird, so fließt durch die kürzere äussere Röhre das Wasser ein, und durch die längere entweicht die atmosphärische Luft.

Es ist klar, daß das Einfließen des Wassers aufhört, sobald die Oberfläche des Wassers in der Flasche die Oeffnung der innern kürzeren Glasröhre erreicht und sperrt. Je nach der Tiefe, in welche man die Flasche eingetaucht hat, steigt jetzt in dem längeren äusseren Schenkel die Flüssigkeit, und beim Herausziehen der Flasche aus dem Wasser tritt eine Portion Wasser aus der kürzeren Röhre heraus, indem sich die Wassersäulen in beiden Röhren in's Gleichgewicht stellen. Dies kann mit Leichtigkeit vermieden werden, da man das Steigen des Wassers in der längeren Röhre stets sehr deutlich beobachten kann.

Das Volumen des Wassers erhält man leicht, wenn

man von außen an dem Halse der gefüllten Flasche mittelst eines Feilstrichs die Höhe der Flüssigkeit ben und die Flasche bis zu diesem Punkte ausmifst. Von erhaltenen Volum zieht man das der mit Ammoniak setzten Chlorbaryumauflösung ab, welches vorher in Flasche gebracht worden ist.

Anstatt des eben beschriebenen Verfahrens man auch das folgende anwenden: Man nimmt Stechheber von Glas, oder eine weite, etwa ein l Flüssigkeit fassende Glaskugel, Cylinder u. s. w. mit gegenüberstehenden Oeffnungen, an welche Glasri angeschmolzen sind, von denen die eine etwa 2 Zoll und $\frac{1}{4}$ Zoll weit, die andere 6 bis 8 Zoll lang und enger ist. Man taucht diese Vorrichtung in die l ralquelle hinein, die eine Oeffnung nach unten, di dere nach oben senkrecht gerichtet. Sobald die Oeffnung unterhalb des Spiegels des Wassers geko ist, schließt man diese Oeffnung mit dem Daumen, die andere Oeffnung, wenn man einen Stechheber ge men hat, der dazu sehr bequem ist, mit einem K durch welchen eine enge offene Glasröhre gesteck Dies muß geschehen, ohne den Apparat aus dem ser herauszunehmen. Wenn dies ausgeführt ist, kann die Vorrichtung aus dem Wasser ziehen, ohne dafs ser austritt, selbst wenn die Oeffnung der engen F offen gelassen wird.

Man hat das bestimmte Volum des Mineralwa mit der mit Ammoniak versetzten Chlorbaryumaufli zu bringen; zu diesem Zwecke gießt man von d Flüssigkeit die zur Zersetzung nothwendige Menge in weite Flasche, welche nur so hoch ist, dafs die Röhre des mit Mineralwasser gefüllten Stechhebers dem Boden derselben einige Linien in die Flüssigkeit eintaucht. Indem man den Daumen an der oberen (nung des Stechhebers hinwegnimmt, fließt das Min wasser in die Flasche hinein und mischt sich mit

Chlorbaryumflüssigkeit. Den Heber schwenkt man mit destillirtem Wasser aus, zu welchem man einige Tropfen Ammoniak gesetzt hat, und fügt diese Flüssigkeit zu dem in der Flasche befindlichen Wasser. Das Volumen des Wassers erhält man durch Ausmessen des Hebers.

Man kann, wie sich von selbst versteht, diese Operation mehrmals wiederholen, und in der Flasche mithin ein dreifaches, vierfaches Volumen mit Chlorbaryumauflösung zusammenbringen.

Die Flasche, worin die Mischung des Mineralwassers mit Chlorbaryumauflösung enthalten ist, wird verschlossen, bis der Niederschlag sich gesenkt hat, und dann verfahren, wie oben angeführt worden ist.

Analyse der Mineralwasser, welche geringe Mengen kohlenaurer Alkalien, und die Erdrarten weniger als kohlenaurer, sondern größtentheils als leichtauflöslliche Salze enthalten (Salinische Mineralwasser). — Diese enthalten weniger freie Kohlensäure oder andere flüchtige Bestandtheile, deren Menge auszumitteln von Wichtigkeit ist. Man bedient sich zur Bestimmung des specifischen Gewichts des Wassers, und um bestimmte Mengen davon schnell mit Genauigkeit abmessen zu können, derselben Flaschen, von denen oben, S. 610., die Rede war.

Der Gang der Analyse kann auch bei der Analyse dieser Mineralwasser dem oben beschriebenen ähnlich sein. Häufig aber pflegt man, vermittelst Alkohols, die leicht auflösllichen Salze von den schwer auflösllichen und im Alkohol unauflösllichen zu trennen; eine Methode, die aus später anzuführenden Gründen nicht zu empfehlen ist.

Will man die Menge der festen Bestandtheile im Ganzen bestimmen, so dampft man mit derselben Vorsicht, wie es oben, S. 610., angegeben worden ist, eine bestimmte Menge des Mineralwassers bis zur Trockniss ab.

Hierbei wird, wenn Chlormagnesium im Wasser enthalten ist, dasselbe unter Entwicklung von Chlorwasser-

stoffsäure theilweise zersetzt. Wenn man die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile bestimmen will, wird in diesem Falle der trockene Rückstand beim Zutritte der Luft bis zur dunklen Rothglühhitze erhitzt, bis das Extractivstoff des Wassers zerstört worden ist, was jedoch sehr schwer, wenn die Menge desselben bedeutend ist. Da gewöhnlich die ganze Menge der Talkerde im Mineralwasser als Chlormagnesium enthalten ist, so berechnet man, wie vielem Chlormagnesium die im unlöslichen Rückstand gebliebene Talkerde entspricht, und vermehrt danach das Gewicht der feuerbeständigen Bestandtheile. — Hierbei wird aber jeder Fehler bei der Bestimmung der Talkerde auf das Chlor übergetragen, und es ist nicht möglich, mit sehr großer Genauigkeit die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile im Wasser zu finden, zumal da die durch Erhitzung des Chlormagnesiums abgeschiedene Talkerde nicht reine Talkerde ist, sondern Chlor enthalten kann.

Wenn Thonerdesalze im Mineralwasser enthalten sind, so verlieren auch diese einen Theil ihrer Säure und werden im Wasser unlöslich.

Man findet indessen die Menge der festen Bestandtheile, nach Mohr, auf die Weise genau, daß man während des Abdampfens des Wassers eine gewogene Menge von geschmolzenem kohlensauren Natron zum Wasser hinzufügt. Indem sich dasselbe auflöst, fällt es die Talkerde und Talkerde im kohlensauren Zustande; das Wasser erhält dadurch die Zusammensetzung eines alkalischen Mineralwassers, und kann nach derselben Methode wie dieses analysirt werden. Die Menge des hinzugesetzten kohlensauren Natrons muß hinreichend sein, um das Chlormagnesium und Chlorcalcium vollständig zu zersetzen. Die eingetrocknete und geglühte Masse giebt nach Abzug des hinzugesetzten kohlensauren Natrons die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile des Wassers. Es muß hierbei berücksichtigt werden, daß beim Glühen

trockenen Masse die entstandene kohlensaure Talk- durch's Glühen alle Kohlensäure verloren hat. Ent- en die salinischen Wasser kohlensaure Erden und noxydul aufgelöst, so darf der Zusatz des kohlen- en Natrons erst nach Abscheidung derselben statt fin- wenn man sie allein bestimmen will. Beabsichtigt dieses hierbei nicht, so dampft man nach dem Zu- e des kohlensauren Natrons sogleich alles zur Trock-

Statt dieser Methode kann man auch, nach Liebig, die Menge der festen Bestandtheile zu bestimmen, Wasser etwas Chlorwasserstoff-Ammoniak setzen; dampft darauf vorsichtig bis zur Trocknifs ab, und tzt die trockene Masse bis zum Glühen und Schmel-

Die geschmolzene Masse wird gewogen. Der Zu- von Chlorwasserstoff-Ammoniak verhindert die Zer- ung des Chlormagnesiums beim Abdampfen und Glü-

Enthält das salinische Mineralwasser gar keine koh- saure Salze, so giebt das Gewicht der geglühten Masse richtige Menge der festen Bestandtheile im Wasser

Ist dies indessen der Fall, so sind die kohlensauren e in Chlormetalle verwandelt worden, und man er- t durch dieses Verfahren die Menge der Chlorme- , wenn man nach Abdampfen des Wassers beinahe Trocknifs die unlöslichen kohlensauren Erden abfil- , darauf die Auflösung auf die angeführte Art mit orwasserstoff-Ammoniak versetzt und abgedampft, und trockene Masse geglüht hat. Von dem Gewichte der- en muß man das der schwefelsauren Salze abziehen, man erhält, wenn man aus der Menge der gefunde- Schwefelsäure das des schwefelsauren Natrons und schwefelsauren Kalkerde berechnet, wenn letztere zu- en war.

Bei solchen salinischen Mineralwassern, welche nicht reich an Chlormetallen sind, kann man nun die Ana- gerade so fortsetzen, wie dies bei den alkalischen

stoffsäure theilweise zersetzt. Wenn man die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile bestimmen will, wird in diesem Falle der trockene Rückstand beim Zutritte der Luft bis zur dunklen Rothglühhitze erhitzt, bis das Extractivstoff des Wassers zerstört worden ist, was indessen sehr schwer, wenn die Menge desselben bedeutend ist. Da gewöhnlich die ganze Menge der Talkerde im Mineralwasser als Chlormagnesium enthalten ist, so berechnet man, wie vielem Chlormagnesium die im unlöslichen Rückstand gebliebene Talkerde entspricht, und vermehrt danach das Gewicht der feuerbeständigen Bestandtheile. — Hierbei wird aber jeder Fehler bei der Bestimmung der Talkerde auf das Chlor übertragen, und es ist nicht möglich, mit sehr großer Genauigkeit die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile im Wasser zu finden, zumal da die durch Erhitzung des Chlormagnesiums abgeschiedene Talkerde nicht reine Talkerde ist, sondern Chlor enthalten kann.

Wenn Thonerdesalze im Mineralwasser enthalten sind, so verlieren auch diese einen Theil ihrer Säure und werden im Wasser unlöslich.

Man findet indessen die Menge der festen Bestandtheile, nach Mohr, auf die Weise genau, daß man während des Abdampfens des Wassers eine gewogene Menge von geschmolzenem kohlensauren Natron zum Wasser hinzufügt. Indem sich dasselbe auflöst, fällt es die Kalkerde und Talkerde im kohlensauren Zustande; das Wasser erhält dadurch die Zusammensetzung eines alkalischen Mineralwassers, und kann nach derselben Methode wie dieses analysirt werden. Die Menge des hinzugesetzten kohlensauren Natrons muß hinreichend sein, um das Chlormagnesium und Chlorcalcium vollständig zu zersetzen. Die eingetrocknete und geglühete Masse giebt, nach Abzug des hinzugesetzten kohlensauren Natrons, die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile des Wassers. Es muß hierbei berücksichtigt werden, daß beim Glühen

der trockenen Masse die entstandene kohlensaure Talkerde durch's Glühen alle Kohlensäure verloren hat. Enthalten die salinischen Wasser kohlensaure Erden und Eisenoxydul aufgelöst, so darf der Zusatz des kohlensauren Natrons erst nach Abscheidung derselben statt finden, wenn man sie allein bestimmen will. Beabsichtigt man dieses hierbei nicht, so dampft man nach dem Zusatz des kohlensauren Natrons sogleich alles zur Trocknifs.

Statt dieser Methode kann man auch, nach Liebig, um die Menge der festen Bestandtheile zu bestimmen, zum Wasser etwas Chlorwasserstoff-Ammoniak setzen; man dampft darauf vorsichtig bis zur Trocknifs ab, und erhitzt die trockene Masse bis zum Glühen und Schmelzen. Die geschmolzene Masse wird gewogen. Der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak verhindert die Zersetzung des Chlormagnesiums beim Abdampfen und Glühen. Enthält das salinische Mineralwasser gar keine kohlensaure Salze, so giebt das Gewicht der geglühten Masse die richtige Menge der festen Bestandtheile im Wasser an. Ist dies indessen der Fall, so sind die kohlensauren Salze in Chlormetalle verwandelt worden, und man erfährt durch dieses Verfahren die Menge der Chlormetalle, wenn man nach Abdampfen des Wassers beinahe zur Trocknifs die unlöslichen kohlensauren Erden abfiltrirt, darauf die Auflösung auf die angeführte Art mit Chlorwasserstoff-Ammoniak versetzt und abgedampft, und die trockene Masse geglüht hat. Von dem Gewichte derselben muß man das der schwefelsauren Salze abziehen, das man erhält, wenn man aus der Menge der gefundenen Schwefelsäure das des schwefelsauren Natrons und der schwefelsauren Kalkerde berechnet, wenn letztere zugegen war.

Bei solchen salinischen Mineralwassern, welche nicht sehr reich an Chlormetallen sind, kann man nun die Analyse gerade so fortsetzen, wie dies bei den alkalischen

bindung enthalten gewesen sein, so enthält das Chloräther Brom- oder Jodsilber, das von ersterem getrennt werden kann.

Der Ueberschufs des hinzugesetzten Silberoxyds wird darauf vermittelt eines Stromes von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelsilber gefällt. Die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit wird durch längeres Erhitzen vom aufgelösten Schwefelwasserstoffgas befreit, darauf mit Ammoniak gesättigt, und vermittelt einer Auflösung von oxalsaurem Ammoniak die Talkerde gefällt und bestimmt.

Die von der oxalsauren Talkerde getrennte Flüssigkeit wird bis zur Trocknifs abgedampft, und der trockene Rückstand in einem Platintiegel so lange geglüht, bis die salpetersauren Salze vollständig zerstört worden sind. Es ist nothwendig, nach dem Glühen ein Stückchen kohlen-saures Ammoniak in den Tiegel zu legen und dann wiederum stark zu glühen (S. 40.). Der Rückstand besteht aus Talkerde, so wie aus kohlen-saurem Natron und kohlen-saurem Kali, wenn Kali im Mineralwasser vorhanden ist.

Der gewogene geglühte Rückstand wird mit Wasser behandelt, welches die kohlen-sauren Alkalien auflöst und die Talkerde ungelöst zurückerläßt. Man bestimmt die Menge derselben, und darauf die der Alkalien, welche, wenn beide zugegen sind, nach der Methode getrennt werden, welche S. 7. angegeben ist.

c) Das, was vom feuerbeständigen Rückstande des Mineralwassers in a) vom Alkohol nicht aufgelöst wurde, wird mit warmem Wasser behandelt, so lange dasselbe etwas auflöst. Es werden vom Wasser besonders schwefelsaure Salze aufgelöst, als: schwefelsaures Natron, und oft auch schwefelsaures Kali, schwefelsaure Talkerde und schwefelsaure Talkerde. Wenn von letzterer eine bedeutende Menge vorhanden ist, so wird eine große Menge Wasser zur Auflösung erfordert.

Die Auflösung wird durch so viel Essigsäure sauer

gemacht, daß dadurch bei der Uebersättigung mit Ammoniak keine Fällung von Talkerde entsteht. Zu der etwas überschüssiges Ammoniak enthaltenden Flüssigkeit wird eine Auflösung von oxalsaurem Ammoniak hinzugefügt, um die Kalkerde zu fällen.

Die von der oxalsauren Kalkerde getrennte Flüssigkeit wird durch Essigsäure sauer gemacht, und aus derselben vermittelt einer Auflösung von essigsaurer Baryterde die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt, deren Menge bestimmt wird.

Die von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirte Auflösung wird bis zur Trockniß abgedampft, und der trockene Rückstand so lange geglüht, bis die darin enthaltene Essigsäure zerstört worden ist. Die geglühte Masse wird mit Wasser behandelt, welches die kohlen sauren Alkalien auflöst, und Talkerde, so wie kohlen saure Baryterde, unaufgelöst zurückläßt. Die Auflösung der Alkalien wird bis zur Trockniß abgedampft, um die Menge derselben zu bestimmen. Man trennt die Alkalien darauf nach der Methode, welche S. 7. angegeben ist.

Das, was das Wasser nicht aufgelöst hat, wird mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt; man trennt die unaufgelöste schwefelsaure Baryterde, welche man fortwirft, von der Auflösung der schwefelsauren Talkerde, welche bis zur Trockniß abgedampft und deren Menge bestimmt wird.

d) Der Rückstand, der weder vom Alkohol, noch vom Wasser gelöst wird, wird mit Salpetersäure behandelt, wobei gewöhnlich Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Man dampft das Ganze in einer Platinschale bis zur Trockniß ab, befeuchtet die trockene Masse mit Salpetersäure, und behandelt sie nach einiger Zeit mit Wasser, wobei die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Die von der Kieselsäure abfiltrirte salpetersaure Auflösung kann enthalten: Talkerde, Kalkerde, manchmal auch Strontianerde, welche als kohlen saure Salze im Rückstande enthalten

waren. Wenn in dem Mineralwasser viel Chlormagnesium enthalten ist, und der Rückstand sehr stark erhitzt wurde, so kann der Talkerdegehalt in der salpetersauren Auflösung oft bedeutend sein; sie enthält dann auch noch Chlorwasserstoffsäure. In einigen Fällen enthält die salpetersaure Auflösung auch Phosphorsäure, Fluorcalcium, Thonerde, theils wenn diese an Phosphorsäure gebunden ist, theils auch, wenn die Thonerdesalze des Mineralwassers im trockenen Rückstande zu stark erhitzt worden sind, Eisenoxyd, Manganoxyd. Man untersucht diese Auflösung, wie die salpetersaure Auflösung des unlöslichen Rückstandes des kohlensäurehaltigen Mineralwassers, auf die Weise, wie es oben, S. 617., in f) angegeben ist.

Diese Behandlung der salinischen Mineralwasser durch Alkohol bietet große Schwierigkeiten dar, und giebt dessen ungeachtet keine genaue Resultate. Besser ist es, den feuerbeständigen Rückstand bloß durch Wasser in lösliche und unlösliche Bestandtheile zu trennen, wozu freilich eine bedeutende Menge von Wasser erforderlich wäre, wenn die Menge der schwefelsauren Kalkerde im Wasser bedeutend ist. In der wässrigen Auflösung bestimmt man dann die Mengen von Chlor, Schwefelsäure und die der Basen auf die Weise, wie es oben, S. 613., gezeigt worden ist. Ist die Menge der schwefelsauren Kalkerde bedeutend, so unterläßt man am besten auch das Abdampfen, und bestimmt die Bestandtheile unmittelbar in der Auflösung.

Bei der Auflösung der Bestandtheile eines salinischen Wassers, einer Salzsoole, oder des Meerwassers, führt man häufig dieselben auf, wie man sie bei der Analyse, wenn sie auf die angeführte Art ausgeführt worden ist, erhalten hat, und dies ist der Grund, daß bei den verschiedenen Analysen eines und desselben Wassers die Bestandtheile sehr verschieden angegeben werden. So führt man oft, nach Murray, im Meerwasser schwefelsaures Natron mit Chlormagnesium und Chlorcalcium zu

sammen vorkommend an, obgleich nach aller Wahrscheinlichkeit diese Salze sich selbst in verdünnten Auflösungen gegenseitig zersetzen müssen. Man kann zwar unmöglich mit Gewissheit die Art beurtheilen, wie die Bestandtheile zweier Salze, wenn dieselben im Wasser aufgelöst werden, und dabei keinen schwer- oder unlöslichen Niederschlag hervorbringen, verbunden sind; nehmen wir aber an, daß in den Salzauflösungen die Salze als einfache Salze und nicht als Doppelsalze oder andere Verbindungen enthalten sind, so ist es am wahrscheinlichsten, daß in den allermeisten Fällen die Salze so neben einander in einer Auflösung existiren, wie sie durch Abdampfung des Wassers bei der gewöhnlichen oder bei möglichst wenig erhöhter Temperatur durch Krystallisation sich ausscheiden. Das Salz, welches am wenigsten löslich ist, scheidet sich dann am ersten aus. Die Gründe, welche Murray zur Unterstützung seiner Hypothesen anführt (*Annales de Chimie et de Physique*, T. XCVI. pag. 217.), sind nicht haltbar. — Aus den salinischen Wassern scheidet sich durch allmähliche Verdampfung im Sommer zuerst schwefelsaure Kalkerde, dann Chlornatrium, endlich schwefelsaure Talkerde, theils mehr oder minder rein, theils mit Chlornatrium gemengt, und Chlormagnesium, als das auflöslichste der Salze, bleibt in der Mutterlauge. Es erzeugt sich durch freiwillige Abdampfung nur dann schwefelsaures Natron, wenn Schwefelsäure und Natron im Ueberschusse gegen Talkerde und Chlor vorhanden sind. — Daß aus dem Meerwasser durch Abdampfen bei gewöhnlicher Temperatur mehr schwefelsaure Kalkerde erhalten werden kann, als man bis jetzt annahm, hat v. Bonsdorf gezeigt (*Poggendorff's Annalen*, Bd. XL. S. 135.).

Bei den verschiedenen Temperaturen ändern sich freilich die Verbindungen in den Salzauflösungen zum Theil auf merkwürdige Weise, aber immer doch fast nur aus dem Grunde, weil bei verschiedenen Temperaturen die

Salze nicht gleichförmig auflöslich sind. Die sonderbarsten Paradoxien in dieser Hinsicht zeigt nun in der That eine Mischung von Chlornatrium und schwefelsaurer Talkerde. Wenn beide in einer hinreichenden Menge Wasser aufgelöst sind, und durch die gewöhnliche Temperatur, wenigstens im Sommer, Wasser aus der Auflösung verdunstet, so scheidet sich schwefelsaure Talkerde und Kochsalz aus, und zwar, wenn viel Chlornatrium mit wenig schwefelsaurer Talkerde verbunden ist, zuerst ein Theil Chlornatrium, dann schwefelsaure Talkerde, während noch Chlornatrium aufgelöst bleibt, weil bei der Sommerwärme schwefelsaure Talkerde nur unbedeutend schwerlöslicher ist als Chlornatrium. Wird die Temperatur bis zum Nullpunkt erniedrigt, oder über 50° C. erhöht, so scheidet sich in beiden Fällen schwefelsaures Natron aus, und es bildet sich Chlormagnesium, weil bei der Frostkälte das schwefelsaure Natron von den vier Salzen, die möglicher Weise in der Auflösung enthalten sein können (Chlornatrium, schwefelsaure Talkerde, schwefelsaures Natron und Chlormagnesium), das schwefelsaure Natron das schwerlöslichste ist, und bei einer Temperatur über 50° C. sich dasselbe als wasserfreies Salz absondert. Man hat also Recht, bei der gewöhnlichen Temperatur schwefelsaure Talkerde und Chlornatrium als neben einander existirend anzunehmen.

Bei der Untersuchung des Meerwassers, der salinischen Wasser, der Salzsoolen u. s. w., nach der früher allgemein gebräuchlichen Methode, das Wasser abzudampfen und den Rückstand mit Alkohol zu behandeln, haben einige Chemiker schwefelsaures Natron im Meerwasser aus dem Grunde angegeben, weil sie dasselbe unter den im Alkohol unauflöslichen schwefelsauren Salzen fanden, während die meisten dasselbe nicht daraus scheiden konnten. Lavoisier bei seiner Analyse des Meerwassers von Dieppe, so wie Lichtenberg bei der des Ostseewassers, geben schwefelsaures Natron, Chlormagnesium
schwe-

schwefelsaure Talkerde und Chlornatrium gemeinschaftlich, weil sie diese Salze unmittelbar erhielten, während Vogel in verschiedenen Meerwassern, so wie Kunkel und Pfaff im Ostseewasser, bei einem ähnlichen Gange der Analyse, kein schwefelsaures Natron auffindend konnten.

Den Grund dieser Abweichungen findet v. Grotthius darin, daß schwefelsaure Talkerde und Chlornatrium, mit Alkohol gekocht, sich nach und nach in Chlorcalcium und in schwefelsaures Natron zersetzen. Diese Zersetzung findet allerdings statt; sie ist indessen gering und erfordert ein stärkeres und anhaltendes Sieden mit Alkohol, was wohl kaum bei den Analysen statt fand. Der Hauptgrund des Auffindens des schwefelsauren Natriums im Meerwasser mag wohl unstreitig der sein, daß beim Abdampfen desselben eine starke, vielleicht bis zum Sieden gehende Hitze angewandt wurde. Aus demselben Grunde enthält auch der sogenannte Pfannenstein der Salzseen, der sich beim Sieden derselben absetzt, vorzüglich schwefelsaures Natron. Die Chemiker, welche bei einer Temperatur, die 50° nicht übersteigt, Meerwasser abdampften, konnten kein schwefelsaures Natron entdecken.

Hat man bei der qualitativen Untersuchung eines Mineralwassers, oder vielmehr eines Brunnenwassers, Salpetersäure in demselben gefunden, so ist die quantitative Bestimmung derselben schwer. Hat man den abgedampften Rückstand des Wassers mit Alkohol behandelt, so wird gewöhnlich die salpetersauren Salze des Wassers in demselben aufgelöst worden; enthält indessen das Wasser Kali, so ist salpetersaures Kali in dem vom Alkohol nicht gelösten Rückstand enthalten.

Wenn man in den Salzen des Wassers die Basen, wie den Gehalt an Schwefelsäure und an Chlor bestimmt und berechnet hat, wie viel diese an Basen aufnehmen, um neutrale Salze zu bilden, so kann man die

Menge der Salpetersäure auf die Weise finden, dass man annimmt, der Ueberschuss der Basen sei an Salpeter gebunden. Will man die Mengen derselben unbestimmen, so muß man aus einer Auflösung den Chlorgehalt durch eine Auflösung von schwachem Silberoxyd fällen, nach Abscheidung des Chlors die Flüssigkeit behutsam abdampfen, und die resultirende Auflösung mit Schwefelsäure auf die Weise behandeln, wie es S. 586. angegeben ist.

Analyse der schwefelhaltigen Mineralwässer. — Bei der Analyse der Mineralwässer, welche Schwefelwasserstoffgas oder ein auflösliches Schwefelmetall enthalten, welches mit Schwefelwasserstoffgas ein schwefelwasserstoffschwefliges Schwefelsalz bildet (Hepatisches Mineralwasser), bestimmt man zuerst die Menge des Schwefels, die sowohl im Schwefelwasserstoff, als auch im Schwefelmetall enthalten ist. Dies geschieht dadurch, dass man zu einer bestimmten Menge des Mineralwassers eine Auflösung eines Metalloxyds setzt, welches ein unlösliches Schwefelmetall bildet. Man wählt dazu entweder eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, von Bleioxyd, oder von schwefelsaurem Kupferoxyd.

Bestimmt man die Menge des Schwefels im Mineralwasser durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, so muß zu letzterer ein Ueberschuss von Ammoniak gesetzt werden, welches verhindert, dass sich Schwefelsilber nicht auch Chlorsilber niederschlägt, bei Anwesenheit von Jodverbindungen, oder Arsen- und Antimon-silber, wenn durch das Ammoniak selbst nicht ein Niederschlag im Mineralwasser entsteht. Ist dies geschehen, so kann man vor dem Zusatze von salpetersaurem Silberoxydauflösung zum Mineralwasser Ammoniak setzen, um den entstandenen Niederschlag abfiltriren, und dann durch eine Auflösung von Silberoxyd Schwefelsilber fällen. Nachdem sich das Silberoxyd gut abgesetzt hat, kann es auf einem gewöhnlichen Filtrum gesammelt und seiner Menge nach bestimmt werden.

n, woraus man die des Schwefels im Mineralwasser rechnet.

Wendet man zur Bestimmung des Schwefels eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd an, zu welcher man die Essigsäure gesetzt hat, so wird neben dem Schwefelblei auch schwefelsaures Bleioxyd und auch vielleicht Morblei gefällt. — Wird eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd angewandt, so wird zwar außer Schwefelkupfer nichts gefällt, wenn man die Kupferoxydlösung mit einer freien Säure versetzt hat; da aber das Schwefelkupfer beim Filtriren sich leicht etwas oxydirt, kann man die Menge desselben nicht so genau bestimmen, wie die des Schwefelsilbers, weshalb wohl die salpetersaure Silberoxydauflösung zur Bestimmung des Schwefels im Mineralwasser den Vorzug verdient. Man kann dessen besser noch statt dieser oder einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd sich einer Auflösung von Kupferchlorid bedienen. Das dadurch erhaltene Schwefelkupfer wird durch rauchende Salpetersäure vollständig oxydirt, und in der Auflösung die Schwefelsäure durch die Auflösung eines Baryterdesalzes bestimmt.

Wenn man in einem bestimmten Theile des Mineralwassers auf diese Weise die Schwefelmenge bestimmt, so bestimmt man in einem anderen Theile desselben die feuerbeständigen Bestandtheile, und untersucht diese nach den oben beschriebenen Methoden. Während des Erhitzens zersetzt sich das im Mineralwasser enthaltene auflösliche Schwefelmetall, worauf Rücksicht genommen werden muß.

Die Mineralwasser, welche kohlensaure Alkalien enthalten, enthalten kein freies Schwefelwasserstoffgas, sondern ein auflösliches Schwefelmetall. Enthalten aber die Mineralwasser zweifach kohlensaure Alkalien, freie Kohlensäure und ein auflösliches Schwefelmetall, so wird aus ihnen, durch Erhitzung in einer Retorte, neben Kohlenwasserstoffgas auch Schwefelwasserstoffgas entwickelt.

Mit den Mineralquellen, welche viel freie Kohlensäure und Schwefelwasserstoffgas enthalten, strömt gewöhnlich ein Gas hervor, dessen Menge oft so bedeutend ist, daß das Wasser fortwährend zu kochen scheint. Man untersucht dasselbe auf die Weise, daß man an der Quelle dasselbe in einer graduirten Glasröhre auffängt. Man füllt diese zuerst mit dem Wasser der Quelle und taucht die Mündung der Glasröhre unter die Oberfläche des Wassers, fängt die entweichenden Gasblasen darin auf, verschließt, nachdem die Glasröhre sich mit dem Gase gefüllt hat, dieselbe mit dem Finger, und öffnet sie unter Quecksilber. Man läßt darauf das Schwefelwasserstoffgas und das Kohlensäuregas durch Kalihydrat absorbiren, und untersucht dann den nicht absorbirten Gasrückstand, welcher viel Stickstoffgas enthält.

Ist in diesem Gasgemenge der Gehalt an Schwefelwasserstoffgas so außerordentlich gering, daß das Volumen desselben durch Absorption nicht mit Genauigkeit sicher bestimmt werden kann, so füllt man eine große Flasche deren Inhalt man kennt, auf die beschriebene Weise mit dem Gasgemenge an, verschließt dann die Mündung der Flasche mit dem Finger, oder mit einem gut eingeriebenen Glasstöpsel, und öffnet dieselbe unter einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, oder von essigsaurem Bleioxyd, zu welcher Essigsäure gesetzt worden ist. Nach einiger Zeit, wenn eine Abkühlung des Gases stattgefunden hat, welches, da es gewöhnlich aus warmen Quellen entwickelt wird, eine höhere Temperatur hat, tritt so viel von der Metalloxydauflösung in die Flasche als zur Absorption der geringen Menge des Schwefelwasserstoffgases nothwendig ist. Man verschließt darauf die Mündung der Flasche, schüttelt dieselbe mit der Auflösung, und bestimmt dann die Menge des gebildeten Schwefelsilbers oder des Schwefelbleies, aus welchem man die Volum des Schwefelwasserstoffgases berechnet.

In einigen Mineralwassern, welche ein alkalischer

solches Schwefelmetall enthalten, findet sich oft auch unterschweflichtsaures Salz, welches durch allmähliche Oxydation des Schwefelmetalles entstanden ist. Hat man diesen Wassern durch eine Silberoxydauflösung den Schwefelgehalt bestimmt, so ist dabei auch das unterschweflichtsaure Salz zersetzt worden, indem sich Schwefelwasser und schwefelsaures Salz gebildet hat. Man kann in diesem Falle den Schwefelgehalt des Mineralwassers durch eine Zinkoxydauflösung als Schwefelzink bestimmen und darauf den Gehalt an unterschweflichter Säure durch eine Silberoxydauflösung (S. 391.).

Wie einige seltene Bestandtheile in Mineralwassern gefunden werden, ist im ersten Theile dieses Werkes erzählt worden. Die quantitative Bestimmung derselben geschieht nach Methoden, die in diesem Theile des Buches abgehandelt worden sind.

Bestimmung des organischen Bestandtheils des Mineralwassers. — Dieser besteht in vielen Fällen nach Berzelius, aus Quellsäure und Quellsatzsäure, theils, mit Alkalien verbunden, als Salze im Wasser aufgelöst, theils mit Eisenoxyd gemengt in dem Abfalle einiger Mineralwasser sich finden. Aus dem Mineralwasser scheidet man jene Säuren auf folgende Weise: man versetzt zu demselben Essigsäure, so daß es deutlich sauer wird, und darauf eine Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd, so lange, als diese noch eine braune Färbung hervorbringt. Hierdurch wird quellsatzsaures Kupferoxyd gefällt, während das quellsaure Kupferoxyd in freier Essigsäure aufgelöst bleibt. Ersteres wird nur mit wenig Wasser ausgewaschen, weil dasselbe etwas daraufzulösen im Stande ist, wenn es damit gewaschen wird.

Die abfiltrirte Flüssigkeit wird mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak versetzt, bis daß die Flüssigkeit vollständig gesättigt ist. Ein sehr geringer Ueberschuß von kohlensaurem Ammoniak schadet nicht; durch diesen wird quellsaures und essigsaures Kupferoxyd gefällt.

Um das Gasgemenge zu untersuchen, füllt man die Röhre mit Quecksilber, und sucht dabei sorgfältig zu vermeiden, daß nicht kleine Blasen von atmosphärischer Luft an den Wänden der Röhre zurückbleiben. Man bewirkt dies, wenn man die Glasröhre zuerst nicht ganz voll mit Quecksilber füllt, und sie damit hin und her bewegt; zuletzt streicht man noch mit der Fahne einer Feder längs der Wände der Röhre. Wenn sie darauf mit Quecksilber gefüllt ist, stellt man sie in eine Quecksilberwanne, und läßt eine kleine Menge des Gasgemenges, das untersucht werden soll, hineinsteigen. Man senkt sie dann so tief in das Quecksilber der Wanne, welche zu diesem Ende eine Vertiefung hat, daß der Stand des Quecksilbers innerhalb und außerhalb der Röhre gleich ist, und bestimmt genau das Volum des Gasgemenges. Um die Röhre in dem Quecksilber fest zu halten, klemmt man sie zwischen die Backen eines Halters, der an einem Holzstocke höher und tiefer geschraubt werden kann.

Man entzündet darauf das aus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas bestehende Gasgemenge durch einen electrischen Funken. Dies geschieht am besten auf die Weise, daß man eine Metallkette mit einem Ende um den einen der Drähte, welche durch den oberen Theil der Glasröhre gehen, windet, oder an derselben befestigt, zu welchem Ende derselbe mit einer Oese versehen ist, und das andere Ende davon um die äußere Belegung einer geladenen Leydener Flasche legt. Den Knopf dieser Flasche bringt man dann an das Ende des entgegengesetzten Drahtes, wodurch ein electrischer Funken von einem Drahtende zum andern durch das Gasgemenge springt, und dieses entzündet.

Da ein Gasgemenge aus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas sich im Augenblicke der Entzündung außerordentlich ausdehnt, so muß das Volum des zu untersuchenden Gasgemenges nur ungefähr ein Drittel von dem Raume der Glasröhre betragen, in welcher die Verbren-

nung geschehen soll. Ist das Volum des zur Untersuchung angewandten Gasgemenges gröfser, so muß man befürchten, dafs bei der Entzündung des Gases vermittelt des electrischen Funkens durch die starke Ausdehnung etwas davon aus der Glasröhre entweicht, wodurch natürlich der Versuch ganz ungenau wird. Auch kann durch die Heftigkeit, womit die Verbrennung der Gasarten geschieht, die Glasröhre, wenn diese nicht fest genug zwischen die Backen des Halters geklemmt worden ist, sich auf einen Augenblick aus dem Quecksilber, wenigstens von einer Seite, erheben, wodurch zuerst etwas des Gasgemenges entweichen, dann aber, durch die plötzlich eingetretene Raumverminderung, atmosphärische Luft in die Glasröhre treten kann. Es ist daher nothwendig, die Glasröhre tief, bis auf den Boden der Wanne, in das Quecksilber zu tauchen, oder besser, sie in die Vertiefung der Wanne einzusenken.

Bestand ein Gasgemenge aus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, und zwar aus zwei Volumen des ersteren, und mehr als einem Volum vom letzteren, so bleibt nach der Entzündung genau so viel von letzterem Gase zurück, als davon über die Hälfte vom Volum des Wasserstoffgases vorhanden war. Man senkt nach der Verbrennung die Glasröhre so tief in das Quecksilber, dafs der Stand desselben innerhalb und auferhalb der Röhre gleich ist, und mißt das Volum des rückständigen Sauerstoffgases. Da das verschwundene Gas aus zwei Volumen Wasserstoffgas und einem Volum Sauerstoffgas besteht, so findet man dann leicht das Verhältnifs der gemengten Gasarten. — Betrug z. B. das zu untersuchende Gasgemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas 12 Raumtheile, und sind nach der Verpuffung 3 Raumtheile Sauerstoffgas übrig geblieben, so bestand das Gemenge aus 6 Raumtheilen Wasserstoffgas und 6 vom Sauerstoffgas.

Bestand das Gasgemenge aus zwei Volumen Wasserstoffgas und weniger als einem Volum Sauerstoffgas, so

ist das zurückbleibende Gas Wasserstoffgas. Man misst das Volum desselben, und berechnet aus der Menge des verschwundenen Gasgemenges die Menge Sauerstoffgas und Wasserstoffgas. — Bestand z. B. das zu untersuchende Gasgemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas aus 12 Raumtheilen, und sind nach der Verpuffung 3 Raumtheile Wasserstoffgas übrig geblieben, so bestand das Gasgemenge aus 9 Raumtheilen Wasserstoffgas und 3 vom Sauerstoffgase.

Weiß man indessen nicht, ob das nach der Verpuffung zurückgebliebene Gas aus Sauerstoffgas oder Wasserstoffgas besteht, so bestimmt man das Volum desselben und setzt Sauerstoffgas hinzu, doch nicht weniger, als die Hälfte vom Volum des rückständigen Gases beträgt. Hierauf leitet man den electricischen Funken hindurch. Entsteht dadurch keine Raumverminderung des Gases, so besteht das nach der Verbrennung übrig gebliebene Gas aus Sauerstoffgas; entsteht eine Raumverminderung, so ist vorher Wasserstoffgas zurückgeblieben. — Betrug z. B. das zu untersuchende Gasgemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas 12 Raumtheile, und sind nach der Verpuffung 3 Raumtheile Gas übrig geblieben, von denen man nicht weiß, ob sie aus Sauerstoffgas oder Wasserstoffgas bestehen, so setzt man zu diesen $1\frac{1}{2}$ Raumtheile Sauerstoffgas, und leitet den electricischen Funken hindurch. Verschwindet dadurch das Gas gänzlich, so war das nach der ersten Verpuffung übrig gebliebene Gas Wasserstoffgas, und die 12 Raumtheile des untersuchten Gasgemenges bestanden aus 9 Raumtheilen Wasserstoffgas und 3 vom Sauerstoffgase.

Um bei diesen Versuchen das Sauerstoffgas in die Glasröhre hineinzuleiten, verfährt man auf folgende Weise: Man legt etwas chloresaures Kali in eine kleine, an eine Glasröhre geblasene Glaskugel, und zieht den übrigen Theil der Glasröhre in eine Spitze aus; zugleich biegt man diesen so, daß das Ganze dadurch zu einer kleinen

Retorte wird. Darauf bringt man durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe das chlorsaure Kali zum Schmelzen; und wenn man an der raschen Gasentwicklung sieht, daß Sauerstoffgas frei wird, schmilzt man die Spitze der Glasröhre zu, und läßt die kleine Retorte erkalten. Will man nun etwas reines Sauerstoffgas zu einem Gase treten lassen, so bricht man die Spitze der Retorte unter Quecksilber ab, und bringt das chlorsaure Kali zum Schmelzen; das Ende des Retortenhalses leitet man dann so, daß das sich entwickelnde Gas in die Glasröhre steigen kann.

Es ist hierbei noch zu bemerken, daß ein Gasgemenge aus Sauerstoffgas und Wasserstoffgas durch den electrischen Funken nicht entzündet wird, wenn das Volumen des einen Gases zu überwiegend gegen das des andern ist. Enthält das Gasgemenge z. B., nach Davy (Gilbert's Annal., Bd. LV. S. 101.), 14 Volum Sauerstoffgas, oder, nach v. Humboldt und Gay-Lussac (Gilbert's Annalen, Bd. XX. S. 52.), nur $9\frac{1}{2}$ Volum Sauerstoffgas auf 1 Volum Wasserstoffgas, und umgekehrt 26 Volum Wasserstoffgas, nach Davy, auf 1 Volum Sauerstoffgas, so erfolgt keine Detonation mehr. Wie man in solchen Fällen zu verfahren hat, wird weiter unten gezeigt werden.

Da es bei genauen Versuchen wünschenswerth ist, nicht mit zu kleinen Mengen von Gas zu arbeiten, so kann man sich zu diesen Versuchen einer anders eingerichteten Verpuffungsröhre, die Mitscherlich vorgeschlagen hat, bedienen. Sie unterscheidet sich von der gewöhnlichen Verpuffungsröhre dadurch, daß nahe dem offenen Ende durch beide Seiten der Glasröhre zwei Löcher gebohrt sind, welche einander gegenüber stehen; es sind diese von der Größe, daß ein Glasstöpsel hindurchgehen kann, welcher zugleich auch die Röhre luftdicht verschließt. Man kann die Glasröhre beinahe bis zu diesem Glasstöpsel mit dem Gasgemenge anfüllen,

und den electrischen Funken hindurchschlagen lassen, ohne befürchten zu brauchen, daß die Röhre springt. — Diese Röhre kann indessen vorzüglich nur zur Untersuchung der atmosphärischen Luft angewandt werden, da es schwer ist, ein anderes Gasgemenge in dieselbe zu bringen.

Bei diesen Versuchen kann man sich, nach Döbereiner, zur Verbindung des Gasgemenges, statt des electrischen Funkens, des fein zertheilten Platins bedienen, durch welches über Quecksilber ein Gemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas auf dieselbe Weise zu Wasser verbunden wird wie durch die Entzündung vermittelt des electrischen Funkens. Man mengt einen Theil des Platinschwammes mit vier Theilen Thon, und formt dies zu einer Kugel. An diese befestigt man einen Platindraht, den man wieder mit einem ausgeglühten feinen Eisendraht verbinden kann. Wenn nun die Kugel gelinde ausgeglüht worden ist, bringt man sie durch das Quecksilber in das Gasgemenge. Die Verbindung des Wasserstoffgases und Sauerstoffgases geht auf diese Weise allmählig vor sich, wenn die gehörige Menge von Thon hinzugesetzt worden ist. Wenn keine Raumverminderung mehr statt findet, zieht man die Kugel mittelst des Eisendrahts aus der Glasröhre und bestimmt das Volumen des rückständigen Gases. Im Uebrigen verfährt man so, wie es oben angeführt worden ist.

Die Anwendung des Platinschwammes hat den großen Vortheil, daß man zur Untersuchung des Gasgemenges keine Glasröhre nöthig hat, in welcher Metalldrähte eingekittet oder eingeschmolzen worden sind. Man erhält jedoch dadurch kein so genaues Resultat, wie durch Entzündung des Gasgemenges durch den electrischen Funken; bei genauen Versuchen muß man daher sich nicht des Platinschwammes bedienen. In den Fällen hingegen, wenn im zu untersuchenden Gasgemenge das eine Gas in so überwiegender Menge vorhanden ist, daß es nicht

mehr durch den electrischen Funken entzündet werden kann, bedient man sich dieser Platinkugeln mit großem Vortheil, nur müssen sie dann mehr Platin und weniger Thon enthalten. Nach Turner (Poggendorff's Annalen, Bd. II. S. 210.) geschieht auf die Weise noch eine Verbindung der Gase, wenn das Verhältniß des einen Gases zum andern wie 1 zu 100 ist; es ist indessen nothwendig, daß man sich dann Röhren von größerem Durchmesser bedient, weil in schmalen Röhren der Versuch weit später beendet wird.

Bei diesen, so wie überhaupt bei allen quantitativen Versuchen mit Gasen, besonders wenn man mit größeren Mengen arbeitet, ist es durchaus nothwendig, daß man drei Umstände, welche bei ähnlichen Untersuchungen fester Körper nicht in Betracht kommen, wohl berücksichtige, nämlich die Temperatur, den Druck und die Feuchtigkeit der Gase. Ohne Beachtung dieser Umstände kann man weder aus dem Volume eines Gases das Gewicht desselben herleiten, noch Gasvolume, die zu verschiedenen Zeiten gemessen worden sind, mit einander vergleichen. Selbst wenn man nur einen von ihnen vernachlässigt, können die Resultate oft bedeutend fehlerhaft werden.

Berücksichtigung der Temperatur bei Gasversuchen. — Was die Temperatur der Gase betrifft, so ist sie es, welche vor Allem genau berücksichtigt werden muß. In der Regel mißt man sie durch ein Thermometer, das dicht neben dem das Gas einschließende Gefäß aufgehängt ist. Man kann indeß nur dann gewiß sein, sie durch dies Thermometer richtig angezeigt zu sehen, wenn das eingeschlossene Gas und die umgebende Luft eine gleiche Temperatur haben. Von dieser Gleichheit muß man sich also zunächst überzeugen, bevor man das Volum des Gases mißt. Hat man z. B. ein Gemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas verpufft, so muß man mit der Messung des rückständigen

Gases so lange warten, bis es sich auf die Temperatur der Luft im Zimmer abgekühlt hat. Zeigt sich dabei, wie es wohl bisweilen der Fall sein kann, daß die Temperatur des Zimmers dann eine andere ist, als vor der Verpuffung, zur Zeit, da man das Volum des Gemenges maß, so muß man, um das Volum dieses Gemenges mit dem des Gasrückstandes gehörig vergleichen zu können, beide auf eine gleiche Temperatur, am besten auf 0° der hunderttheiligen Thermometerskala, reduciren.

Diese Reduction geschieht am richtigsten nach der folgenden Tafel, die auf die neue Bestimmung von Rudberg (Poggendorff's Annalen, Bd. XLI. S. 271.) gegründet ist, der gemäß die trockene Luft, und, wie wir annehmen dürfen, auch jede andere trockene Gasart, sich vom Schmelzpunkte des Eises bis zur Siedhitze des Wassers in dem Verhältniß 1000:1365 ausdehnt.

Temp. in hon- derth. Grad.	Gasvolum.	Logarithmen d. Gasvol.	Unter- schied.	Temp. in hun- derth. Grad.	Gasvolum.	Logarithmen d. Gasvol.	Unter- schied.
0°	1,00000	0,00000		15°	1,05475	0,02315	151
1	1,00365	0,00158	158	16	1,05840	0,02465	150
2	1,00730	0,00316	158	17	1,06205	0,02615	150
3	1,01095	0,00473	157	18	1,06570	0,02764	149
4	1,01460	0,00629	156	19	1,06935	0,02912	148
5	1,01825	0,00785	156	20	1,07300	0,03060	148
6	1,02190	0,00941	156	21	1,07665	0,03207	147
7	1,02555	0,01096	155	22	1,08030	0,03354	147
8	1,02920	0,01250	154	23	1,08395	0,03501	147
9	1,03285	0,01404	154	24	1,08760	0,03647	146
10	1,03650	0,01557	153	25	1,09125	0,03792	145
11	1,04015	0,01710	153	26	1,09490	0,03937	145
12	1,04380	0,01862	152	27	1,09855	0,04082	145
13	1,04745	0,02013	151	28	1,10220	0,04226	144
14	1,05110	0,02164	151	29	1,10585	0,04370	144

Die zweite und sechste Spalte enthalten die Volume, welche eine Gasmasse bei verschiedenen Graden der hun-

derttheiligen Thermometerskale einnimmt, wenn ihr Volum bei 0° gleich Eins gesetzt wird; die dritte und siebente Spalte enthalten die Logarithmen dieser Volume, und endlich die vierte und achte die Unterschiede dieser Logarithmen, um mit Bequemlichkeit die Logarithmen für die Bruchtheile von Graden zu finden.

Man kann die Rechnung ohne oder mit Logarithmen ausführen. Wie sie ohne Logarithmen zu bewerkstelligen sei, mag folgendes Beispiel zeigen.

Gesetzt, das Gemenge habe vor der Verpuffung 145 Cubikcentimeter bei der Temperatur 10° C., der Rückstand nach der Verpuffung aber 63 Cubikcentimeter bei 16° C. eingenommen, und man wolle wissen, wie viel Procente der Rückstand von dem Volume des anfänglichen Gemenges betrage. Aus der Tafel ersieht man, daß eine Gasmenge, die bei 10° das Volum 1,03650 einnimmt, bei 0° nur das Volum 1,00000 erfüllt. Um das Volum x zu finden, welches die bei 10° C. gemessenen 145 Cubikcentimeter bei 0° einnehmen würden, hat man demnach die Proportion $1,03650 : 1,00000 :: 145 : x$, wodurch man für x oder das Volum bei 0° 139,89 Cubikcentimeter findet. Ferner zeigt die Tafel, daß das Volum 1,05840 bei 16° C. gleich ist dem Volum 1,00000 bei 0° C.; man hat also, um das Volum y zu erhalten, welches die bei 16° C. gemessenen 63 Cubikcentimeter bei 0° C. erfüllen würden, die Proportion $1,05840 : 1,00000 :: 63 : y$, und dadurch $y = 59,524$. Das Verhältniß von x zu y ist also $= 139,89 : 59,524 = 100 : 42,55$.

Da alle Gase sich nach demselben Gesetze durch die Wärme ausdehnen, so wird das eben genannte Verhältniß durch die Temperatur nicht geändert. Will man demnach bloß dies Verhältniß kennen, so braucht man beide Gase nicht auf 0° , sondern nur das eine auf die Temperatur des anderen zu reduciren. Im vorliegenden Beispiel mögen die bei 16° gemessenen 63 Cubikcentimeter auf 10° , d. h. auf die Temperatur der 145 Cubik-

centimeter, reducirt werden. Die Tafel zeigt, dafs, bei unverändertem Gewichte, das Volum 1,05840 bei 16° C. gleich ist dem Volum 1,03650 bei 10°. Man hat also die Proportion $1,05840 : 1,03650 = 63 : z$, und findet dadurch z , d. h. das Volum, welches die bei 16° C. gemessenen 63 Cubikcentimeter bei 10° einnehmen würden, = 61,7 Cubikcentimeter. Es ist aber $145 : 61,7$, wie das frühere Verhältnifs $139,89 : 59,524 = 100 : 42,55$.

Wäre eins der Gase bei einer Temperatur unter 0°, z. B. bei -5° , gemessen, und man wollte sein Volum bei 0° wissen, so müßte man das gemessene Volum durch $1,00000 - 5 \times 0,00365$, d. h. durch 0,98175 dividiren.

Weit bequemer ist die Rechnung mit Logarithmen, weil man dabei nur zu addiren braucht, wo man sonst multipliciren muß, und nur zu subtrahiren, wo man sonst dividiren muß. Deshalb sind in obiger Tafel den Zahlen, welche die Gasvolumen ausdrücken, ihre Logarithmen beige setzt. Für das obige Beispiel ist die Rechnung folgende:

Um die 145 Cubikcentimeter von 10° C. auf 0° C. zu reduciren, hat man, wie bemerkt, die Proportion $1,0365 : 1,0000 :: 145 : x$. Man nimmt aus einer Logarithmentafel mit fünf Ziffern, welche zu allen Rechnungen in der Chemie eine ganz hinlängliche Genauigkeit gewährt, zuvörderst den Logarithmen der Zahl 145. Dazu würde man den Logarithmen von 1,00000 addiren müssen; da aber dieser Null ist, so unterbleibt die Addition. Man hat also nur den Logarithmen von 1,0365, den man in obiger Tafel findet, vom Logarithmen von 145 abzuziehen; dadurch erhält man den Logarithmen von x . Diesen Logarithmen schlägt man wieder in der Logarithmentafel auf und nimmt die nebenstehende Zahl; das ist x . Die Rechnung ist also:

$$\text{Log. } 145 = 2,16137$$

$$\text{Log. } 1,0365 = 0,01557$$

$$\text{Log. } x = 2,14580; \quad x = 139,89.$$

Auf ähnliche Weise hat man zur Reduction der Cubikcentimeter von 16° auf 0° , nach der Proportion $1,05840 : 1,00000 :: 63 : y$, die logarithmische Rechnung:

$$\text{Log. } 63 = 1,79934$$

$$\text{Log. } 1,0584 = 0,02465$$

$$\text{Log. } y = 1,77469; y = 59,524.$$

Oder wenn man, was schneller zum Ziele führt, die Cubikcentimeter sogleich von 16° auf 10° C. reduciren will, nach der Proportion $1,05840 : 1,03650 :: 63 : z$.

$$\text{Log. } 63 = 1,79934$$

$$\text{Log. } 1,0365 = 0,01557$$

$$\hline 1,81491$$

$$\text{Log. } 1,0584 = 0,02465$$

$$\text{Log. } z = 1,79026; z = 617.$$

Um den Rückstand, nachdem er auf gleiche Temperatur mit der ursprünglichen Gasmenge reducirt worden ist, in Procenten dieser auszudrücken, muß man die Proportion ansetzen $x : y = 100 : w$, wenn w eben diese Procente bezeichnen. Die Rechnung mit Logarithmen ist dann:

$$\text{Log. } 100 = 2,00000$$

$$\text{Log. } y = 1,77469$$

$$\hline 3,77469$$

$$\text{Log. } x = 2,14580$$

$$\text{Log. } w = 1,62889; \text{ also } w = 42,55.$$

Ganz eben so findet sich w aus der Proportion $5 : 61,7 = 100 : w$.

$$\text{Log. } 100 = 2,00000$$

$$\text{Log. } 61,7 = 1,79026$$

$$\hline 3,79026$$

$$\text{Log. } 145 = 2,16137$$

$$\text{Log. } w = 1,62889; \text{ mithin wieder } w = 42,55.$$

Wenn die Temperatur nicht genau in ganzen Zahlen ausgedrückt ist, so muß man erst den Logarithmen

der entsprechenden Gasvolumen berechnen; das geschieht aber mittelst der Spalte, welche die Unterschiede enthält, sehr leicht. Wäre die Temperatur z. B. $10^{\circ},3$, so sieht man, daß der logarithmische Unterschied zwischen 10 und 11 Grad 153 beträgt, 0,3 davon ist 46; diese 46 sind zum Logarithmen von 1,03650 zu addiren; dies giebt dann 0,01603 als Logarithmen des Gasvolumens bei $10^{\circ},3\text{C}$.

Temperaturen unter Null kommen beim Experimentiren selten vor. Wäre es der Fall, so suche man, wie oben angedeutet, erst das Gasvolumen zu berechnen, um nun davon den Logarithmen in einer Logarithmentafel aufzuschlagen.

Der Bruch 0,00365, welcher die Vergrößerung eines Gasvolumens für einen hunderttheiligen Grad ausdrückt, gilt für ganz trockene und ganz feuchte Gase. Für anscheinend trockene Gase, die in einem nicht sorgfältig durch Chlorcalcium getrockneten Glasgefäß enthalten sind, ist er aber zu klein, weil ein solches Gefäß immer innen mit einer unsichtbaren hygroscopischen Schicht Wasser überzogen ist, die in höherer Temperatur verdunstet und das Gasvolumen vergrößert. Für solche Fälle ist die ältere Gay-Lussac'sche Zahl 0,00375 richtiger.

Berücksichtigung des Drucks bei Gasversuchen. — Das zweite Erforderniß bei Gasversuchen, wenn dieselben richtige Resultate geben sollen, ist die Berücksichtigung des Drucks, unter welchem die zu untersuchenden Gase stehen. Die Volume, welche eine und dieselbe Gasmenge bei unveränderter Temperatur unter verschiedenen Drucken einnimmt, verhalten sich bekanntlich, gemäß dem Mariotte'schen Gesetze, einfach umgekehrt wie diese Drucke. Darnach ist es also leicht, die nöthige Berichtigung mit dem gemessenen Gasvolumen vorzunehmen. Indefs sind hier zwei Fälle zu unterscheiden: entweder steht die Flüssigkeit, welche das Gas absperrt, innerhalb und außerhalb der Röhre oder Glocke

hoch, oder innerhalb höher als auferhalb; letzterfall tritt ein, wenn das ursprüngliche Gasvolum durch Aufpuffung oder Absorption verringert worden ist, und die Tiefe der Wanne nicht erlaubt, die Glasröhre so weit abzudrücken, daß die Flüssigkeit wieder innen und außen in eine Ebene zu stehen kommt.

Im ersten Falle, wo also die Sperrflüssigkeit, in der das Quecksilber, innen und außen gleich hoch steht, das eingeschlossene Gas genau denselben Druck, wie die umgebende Luft, und dieser Druck wird dann durch den jedesmaligen Barometerstand angezeigt. Man kann demnach einen Versuch an, wie z. B. den erwähnten Verpuffungsversuch, bei dem eine zweite Messung des Gases innerhalb eines gewissen Zeitraumes erforderlich ist, und es findet sich, daß sich während dieser Zeit der Barometerstand verändert hat, so können sich die entsprechenden Volume des Gases gewissermaßen umgekehrt wie die Barometerstände während der ersten und zweiten Messung, sobald nur, wie gesagt, beider der innere und äußere Theil des Quecksilbers in eine Ebene gebracht ist. Stand z. B. das Barometer bei Messung des ursprünglichen Gemenges von Sauerstoff- und Wasserstoffgas auf 760 Millimeter, und hierbei bei Messung des nach der Verpuffung rückständigen Gases auf 750 Millimeter, so verhält sich das gemessene Volum dieses Rückstandes zu dem Volum, welches es eingenommen haben würde, wie 760 : 750. Das ursprüngliche Volum muß demnach mit 750 multiplicirt und mit 760 dividirt werden.

Es ist hierbei vorausgesetzt, daß die Temperatur des Gases unverändert geblieben sei; auch ist erforderlich, daß die Barometerstände, von denen eben die Rede war, auf eine gleiche Temperatur reducirt seien, denn es ist aus andern Gründen klar, daß der Druck der At-

mosphäre nur dann den verschiedenen Höhen der Quecksilbersäule im Barometer direct proportional sein, wenn dies Quecksilber immer eine und dieselbe Temperatur besitzt. Da sich diese Unveränderlichkeit der Temperatur in Wirklichkeit nicht erreichen läßt, so ist das Barometer dicht neben der Quecksilbersäule mit einem Thermometer versehen, nach dessen Angaben, die sehr nahe als die Temperaturen des Quecksilbers in der Rohre betrachten kann, nun mittelst des bekannten Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers ($\frac{1}{100000}$ den hunderttheiligen Thermometergrad), oder noch einfacher mittelst der hierüber schon vorhandenen Tabelle die erwähnte Berichtigung leicht vollzogen werden kann.

Im zweiten Fall, wo die Sperrflüssigkeit innerlich steht als aufsen, erleidet das eingeschlossene Gas ganz den Druck der Atmosphäre, sondern dieses addirt um den Druck, welchen eine Säule der Sperrflüssigkeit von der Höhe des Unterschiedes zwischen dem innern und äufsern Spiegel ausüben würde. Besteht die Sperrflüssigkeit aus Quecksilber, so braucht man nur den erwähnten Unterschied von dem zur Zeit beobachteten Barometerstand abzuziehen, um den Druck des eingeschlossenen Gases zu erhalten. Besteht die Flüssigkeit aber nicht aus Quecksilber, so muß man den Höhenunterschied zwischen ihrem innern und äufsern Spiegel mit dem specifischen Gewichte dieser Flüssigkeit multipliciren, und durch das specifische Gewicht des Quecksilbers dividiren, bevor man ihn (den Höhenunterschied) vom Barometerstand abzieht, und dadurch den Druck des innern Gases finden kann. Der Grund dieser Correction ist der, daß die Drucke, welche gleich hoch von verschiedenen Flüssigkeiten auf ihre Unterlage ausüben, sich umgekehrt wie die specifischen Gewichte dieser Flüssigkeiten verhalten.

Häufig ist es der Fall, daß nicht nur das Quecksilber, welches man meistens als Sperrflüssigkeit anwendet, niedrig höher als auswendig steht, sondern auch, daß auf dem innern Quecksilber eine Flüssigkeit ruht, zur Absorption irgend eines der eingeschlossenen Gase gesetzt ward. In diesem Falle hätte man beide Rechnungen vereinigt anzuwenden. Gesetzt, der Barometerstand sei 762 Millimeter, das Quecksilber stehe innen 4 Millimeter höher als außen, und auf dem innern Quecksilberspiegel ruhe eine 10 Millimeter dicke Schicht einer Kalilauge von 1,36 specifischem Gewicht. Da das specifische Gewicht des Quecksilbers 13,6 ist, so wird der Druck der Kalilauge-Schicht gleich sein dem Druck einer Quecksilberschicht von der Höhe von $10 \cdot \frac{1,36}{13,6}$ Millimeter, also von der Höhe eines Millimeters, und der Druck, welchen das in der Röhre enthaltene Gasgemenge ausübt, wird demnach betragen: $762 - 4 - 1 = 757$ Millimeter.

Strenge genommen, müßte auch noch der Höhenunterschied zwischen dem innern und äußern Quecksilberspiegel auf gleiche Temperatur mit dem Quecksilber im Barometer gebracht, auch das specifische Gewicht des Quecksilbers und der auf diesem ruhenden Flüssigkeit auf der nämlichen Temperatur bestimmt werden. Doch kann man diese Berichtigungen vernachlässigen, sobald der Höhenunterschied der Quecksilberspiegel, so wie die Höhe der Flüssigkeitsschicht darüber nicht sehr beträchtlich sind. Ueberhaupt ist der Einfluß der Veränderungen des Barometerstandes meistens nur gering, und gewöhnlich wird es hinreichen, wenn man den Barometerstand nur bis auf einen halben Millimeter genau kennt.

Sollte der Fall eintreten, daß der innere Quecksilberspiegel tiefer als der äußere stünde, so muß man die

Röhre, welche das Gas enthält, so lange heben, bis ersterer gleich hoch oder höher als letzterer zu stehen kommt.

Man reducirt den Druck, unter welchem eine Gasart steht, bei genaueren Versuchen, besonders wenn man aus dem Volum eines Gases das Gewicht desselben berechnen will, gewöhnlich auf den Barometerstand von 760 Millimeter, nicht weil darin eine Nothwendigkeit liegt, sondern weil die genaueren Angaben über das Gewicht der Gase auf diesen Barometerstand zurückgeführt sind, und weil überdies der mittlere Druck der Luft an Orten, die nicht sehr hoch über dem Meere liegen, ungefähr einer Quecksilbersäule von 760 Millimeter Länge das Gleichgewicht hält. Bei Versuchen, bei denen es sich nur darum handelt, Gasvolumen zu vergleichen, kann man dieselben auf jeden beliebigen Barometerstand reduciren, nur muß derselbe für alle Volumina gleich angenommen werden.

Berücksichtigung der Feuchtigkeit bei Gasversuchen. — Der dritte Umstand, der noch berücksichtigt werden muß, ist die Feuchtigkeit, die sich in dem Gasen befindet. Wenn man atmosphärische Luft, um ihren Sauerstoffgehalt zu bestimmen, mit Wasserstoffgas verpufft, so kann man nicht ohne weiteres das Drittel des durch die Verpuffung verschwundenen Gasvolumens als Sauerstoffgas betrachten, selbst wenn das Gemenge zuvor wohl getrocknet war, weil das gebildete Wasser zum Theil in Dampfform übergeht, und dadurch das Volumen des Gasrückstandes vergrößert. Wenn man ferner aus einem trocknen Gasgemenge einen Bestandtheil desselben durch eine wässrige Flüssigkeit absorbiren läßt, so ist aus gleichem Grunde das Verschwundene nicht das Volumen des absorbirten Gases, sondern um das Volumen des aus der Flüssigkeit entwickelten Wasserdampfs zu gering. Eben so findet man aus dem Volumen einer feuchten oder

über Wasser aufgefundenen Gasart nur dann das Gewicht derselben mit Genauigkeit, wenn man den in ihr enthaltenen Wasserdampf in Rechnung zieht, weil die vorhandenen Tafeln über das Gewicht bestimmter Maafse von Gasen voraussetzen, dafs diese Gase völlig trocken seien.

Es treten hier die beiden Fälle ein, dafs der Raum, den die permanenten Gase einnehmen, entweder vollständig oder unvollständig mit Wasserdampf gesättigt ist. Ersteres ist immer der Fall, wenn das Wasser, oder die wäfsrige Flüssigkeit im Ueberschusse vorhanden ist.

Wenn der Raum des Gases bei der Temperatur, welche dieses besitzt, vollständig mit Wasserdampf gesättigt ist, so läfst sich der Antheil, welchen dieser Dampf vermöge seiner Spannkraft zum gesammten Druck des feuchten Gases oder Gasgemenges beiträgt, leicht angeben, und dadurch der Druck des trockenen Gases oder Gasgemenges, so wie das Volum, welches dasselbe unter einem bestimmten Druck einnehmen würde, eben so leicht berechnen. Es ist nämlich ein wohlerwiesener Erfahrungssatz, dafs der Wasserdampf, so wie überhaupt der Dampf einer jeden flüchtigen Flüssigkeit, bei jeder Temperatur nur ein gewisses von dieser Temperatur bedingtes Maximum von Spannkraft erreichen kann, und dafs er dieses Maximum von Spannkraft, bei vorhandenem Ueberschusse der Flüssigkeit, immer erlangt, der Raum, in welchem er sich verbreitet, mag leer oder mit einem oder mehreren Gasen erfüllt sein. Der Druck, welchen ein gesättigt feuchtes Gas ausübt, besteht also aus zwei Theilen, aus dem Druck des trockenen Gases und dem Druck des Wasserdampfs. Letzteren Druck, oder die Spannkraft des Wasserdampfs, findet man für die bei Gasversuchen vorkommenden Temperatur aus folgender von Biot entlehnten Tafel:

Temperatur.	Spannkraft Millimeter.	Temperatur.	Spannkraft Millimeter.	Temperatur.	Spannkraft Millimeter.
— 11° C.	2,46	+ 3° C.	6,12	+ 17° C.	14,47
— 10	2,63	+ 4	6,52	+ 18	15,35
— 9	2,81	+ 5	6,95	+ 19	16,29
— 8	3,01	+ 6	7,40	+ 20	17,31
— 7	3,21	+ 7	7,87	+ 21	18,32
— 6	3,43	+ 8	8,38	+ 22	19,42
— 5	3,66	+ 9	8,91	+ 23	20,58
— 4	3,91	+ 10	9,48	+ 24	21,81
— 3	4,17	+ 11	10,07	+ 25	23,09
— 2	4,45	+ 12	10,71	+ 26	24,45
— 1	4,75	+ 13	11,38	+ 27	25,88
0	5,06	+ 14	12,09	+ 28	27,39
+ 1	5,39	+ 15	12,84	+ 29	29,05
+ 2	5,75	+ 16	13,63	+ 30	30,64

Hat man nun nach der vorhin angegebenen Weise den Druck, welchen das feuchte Gas oder Gasgemenge erleidet, bestimmt, und zugleich die Temperatur desselben beobachtet, so braucht man nur aus obiger Tafel die dieser Temperatur entsprechende Spannkraft des Wasserdampfs zu nehmen und von jenem Druck abzuziehen, um den Druck zu erhalten, unter welchem das trockene Gas oder Gasgemenge steht. Ist z. B. der Druck, den ein Gas nach Abzug des Höhenunterschiedes zwischen dem innern und äußern Quecksilberspiegel, und nach Berichtigung wegen der auf dem innern Quecksilber ruhenden Wasserschicht erleidet, gleich 757 Millimeter, und die Temperatur des Gases + 11° C., so findet man aus der Tafel, daß 10,07 Millimeter für den Wasserdampf abzuziehen sind, daß also der Druck, welchen das trockene Gas erleidet, 746,93 Millimeter beträgt.

Ist die wäßrige Flüssigkeit, welche auf dem innern Quecksilberspiegel ruht, nicht reines Wasser, sondern z. B. eine Salzlösung, so kann man, strenge genommen, die oben angeführte Tafel nicht gebrauchen, weil der Wasserdampf, wenn er mit einer Salzlösung in Berührung steht, bei je-

der Temperatur ein geringeres Maximum von Spannkraft besitzt, als im Fall er von reinem Wasser berührt wird. Wollte man demnach in diesen Fällen die Berichtigung wegen des Wasserdampfs mit aller Genauigkeit vollziehen, so müßte man die Spannkraft des Dampfs der angewandten Salzlösung für die Temperatur, welche das über dieser Lösung eingeschlossene Gas besitzt, durch einen besondern Versuch bestimmen. Ist indeß die Lösung nicht sehr concentrirt, so werden die aus obiger Tafel genommenen Werthe der Spannkraft schon einen hinlänglichen Grad von Annäherung geben.

Wenn das der Untersuchung unterworfenen Gas oder Gasgemenge nicht mit Wasserdampf gesättigt ist, weder vor noch bei dem Versuche mit überschüssigem Wasser in Berührung kommt, findet die vorhin gegebene Tafel durchaus keine Anwendung mehr. In diesem Falle müßte man das feuchte Gas entweder durch Hinzufügung von Wasser vollständig mit Wasserdampf sättigen, und dann den Druck des darin enthaltenen trockenen Gases nach der angegebenen Methode berechnen, oder, was besser ist, dasselbe durch Hineinbringung eines an einem Eisendrahte befestigten Stückchens Chlorcalcium, so lange als noch durch dieses eine Absorption bewirkt wird, vollständig von allem Wasser befreien.

Ueberhaupt ist es gut, die Gase bei der Untersuchung nicht ohne Noth mit Wasser oder einer wässrigen Flüssigkeit, vor Allem nicht mit großen Mengen derselben, in Berührung kommen zu lassen, weil dadurch immer ein mehr oder weniger großer und nicht leicht mit Sicherheit zu bestimmender Theil der Gase absorbirt wird.

Ein vierter Umstand endlich, der bei Gasversuchen zu berücksichtigen wäre, bestände in der Capillarität. Wenn man den Quecksilberspiegel innerhalb und außerhalb der Glocke, welche das Gas enthält, in eine Ebene gebracht hat, so erleidet, genau genommen, das Gas noch nicht den Druck der Atmosphäre, weil Quecksilber, wenn

es in zwei mit einander communicirende, oben offene Gefäße von ungleicher Weite gegossen wird, in dem engeren Gefäße, vermöge der Capillarität, niedriger steht als in dem weiteren. Von dem Wasser und jeder Flüssigkeit, die Glasgefäße benetzt und an denselben einen concaven Rand bildet, gilt das Umgekehrte. Sie stehen in engen Gefäßen höher als in weiten, und versetzen das Gas unter einen größeren Druck, als den der Atmosphäre, wenn man ihren Spiegel innerhalb und außerhalb der Gasröhre in Niveau bringt. Indefs ist die Differenz und die dadurch bedingte Berichtigung, sobald nur die Gasröhre weiter als einen halben Zoll ist, so unbedeutend, daß sie ganz vernachlässigt werden können.

Die drei bisher aus einander gesetzten Berichtigungen, wegen der Temperatur, des Drucks und der Feuchtigkeits, sind in der Regel sämmtlich bei allen Gasversuchen anzubringen. In welcher Ordnung man diese drei Berichtigungen vollzieht, ist im Grunde gleichgültig, doch verfährt man wohl am besten, wenn man erst die für den Druck, dann die für den Wasserdampf, welche eigentlich auch nur eine Berichtigung des Druckes ist, und zuletzt die für die Temperatur anbringt.

Außerdem ist noch ein Umstand zu berücksichtigen, auf welchen erst Faraday (Poggendorff's Annalen Bd. VIII. S. 124.) aufmerksam gemacht hat. Es tauschen sich nämlich trockene Gasarten, wenn sie über Quecksilber aufbewahrt werden, nach längerer Zeit ganz mit atmosphärischer Luft aus. Dies hat wahrscheinlich seinen Grund darin, daß die Berührung zwischen Glas und Quecksilber nicht so ganz vollkommen ist, und daß durch feine Canäle der Umtausch der Gasarten gegen atmosphärische Luft nicht ganz gehindert werden kann. Ein vollkommener Umtausch findet jedoch erst nach Jahresfrist statt. — Man muß deshalb nicht zu lange mit der Analyse von Gasarten zögern, wenn man sie über Quecksilber aufbewahrt.

Trennung des Wasserstoffgases vom Stickstoffgase, und des Stickstoffgases vom Sauerstoffgase. Analyse der atmosphärischen Luft.

Die Analyse des Gasgemenges von Sauerstoffgas und Stickstoffgas, oder von Wasserstoffgas und Stickstoffgas, geschieht auf eine ganz ähnliche Weise, wie es in diesem Abschnitte, S. 647., gezeigt worden ist; es war daher nicht nöthig, früher den Gang, der bei diesen Untersuchungen anzuschlagen ist, anzuführen. Besteht das Gasgemenge aus Wasserstoffgas und Stickstoffgas, so bestimmt man das Volum desselben, und setzt zu demselben ungefähr halb so viel Sauerstoffgas. Hierauf bestimmt man wiederum das Volum des Gasgemenges, und läßt den electrischen Funken hindurchschlagen. Aus der Raumverminderung ergibt sich dann leicht die Menge Wasserstoffgas, welche im Gasgemenge enthalten war und zwei Drittel vom Volum des verschwundenen Gases beträgt. Wenn auch die ganze Menge des zu untersuchenden Gases aus Wasserstoffgas würde bestanden haben, so würde doch die hinzugesetzte Menge Sauerstoffgas hinreichend gewesen sein, um es in Wasser zu verwandeln. Das nach der Verpuffung zurückgebliebene Gas besteht daher nur aus Stickstoffgas und überschüssig hinzugesetztem Sauerstoffgase. Man erfährt das Volum des Stickstoffgases, wenn man das Volum des Wasserstoffgases von dem des zur Untersuchung angewandten Gasgemenges abzieht.

Besteht ein Gasgemenge aus Sauerstoffgas und Stickstoffgas, wie z. B. die atmosphärische Luft, so ist der Gang der Untersuchung derselbe, nur setzt man dann, statt des Sauerstoffgases, Wasserstoffgas hinzu. Es ist etwas umständlicher, sich kleine Mengen von Wasserstoffgas schnell zu verschaffen, wie kleine Mengen von Sauerstoffgas. Ist es nicht nöthig, daß das hinzuzusetzende Wasserstoffgas vollkommen frei von Wasserdämpfen sei, so entwickelt man das Wasserstoffgas in einer Entbin-
nungsflasche aus Zink und verdünnter Schwefelsäure. Die

Entbindungsflasche, in welche man Zink legt und die mit Wasser übergießt, muß durch einen Kork luftdicht geschlossen sein, durch welchen zwei Löcher gemacht worden sind. Durch das eine geht ein Trichter in dem Halse, der beinahe auf den Boden der Flasche durch das andere Loch geht eine Gasableitungsröhre. Ist gut, eine sehr kleine Entbindungsflasche anzuwenden. Wenn man Schwefelsäure durch den Trichter gegeben hat, muß man noch so lange warten, bis das entwickelte Wasserstoffgas alle atmosphärische Luft aus dem Apparat getrieben hat, und, wenn es angezündet wird, ganz brennt. Die Gasentwicklung muß übrigens sehr langsam geschehen, damit durch das Gas nicht zu viel Wasser mit fortgeführt wird. — Es ist nothwendig, daß in diesen Versuchen reines Wasserstoffgas angewandt wird. Man muß daher zur Entwicklung desselben destillirten Zink anwenden.

Man läßt alsdann so viel Wasserstoffgas zu der Gasgemenge treten, daß das Volum desselben noch einmal so viel beträgt, als das des zur Untersuchung angewandten Gasgemenges. Diese Menge von Wasserstoffgas würde hinreichend sein, mit der ganzen Menge des untersuchenden Gases Wasser zu bilden, wenn die Gasgemenge reinen Sauerstoffgas bestände und gar kein Stickstoffgas enthielte. Will man indessen die atmosphärische Luft untersuchen, welche beinahe 4 Volum Stickstoffgas und 1 Volum Sauerstoffgas enthält, so läßt man weniger Wasserstoffgas, etwa die Hälfte des Volums vom Gasgemenge hinzutreten. Wenn nun das Volum des hinzugelegten Gases genau gemessen worden ist, leitet man den elektrischen Funken durch das Gasgemenge. Ein Drittheil der Raumverminderung zeigt, wie immer, das Volum des Sauerstoffgases in dem zur Untersuchung angewandten Gasgemenge an. Aus der Menge des Sauerstoffgases gibt sich die des Stickstoffgases. — Betrug das Gasgemenge von Sauerstoffgas und Stickstoffgas 15 Raumtheile

und sind, nach einem Zusatze von 7 Raumtheilen Wasserstoffgas, von den 22 Raumtheilen, nach Verbrennung durch den electricen Funken, 9 Raumtheile verschwunden, so bestanden jene 15 Raumtheile aus 3 Raumtheilen Sauerstoffgas und 12 vom Stickstoffgas.

Bei der Untersuchung der atmosphärischen Luft hat man kaum nöthig, eine Correction wegen der Feuchtigkeit des nach der Verpuffung gemessenen Gases vorzunehmen, weil die angewandte atmosphärische Luft nicht vollkommen trocken, und das hinzugebrachte Wasserstoffgas gewöhnlich feucht ist.

Es ist schon oben, S. 651., bemerkt worden, daß man sich zur Untersuchung der atmosphärischen Luft einer Glasröhre bedienen kann, welche unten mit einem Loche, welches durch einen Glasstöpsel verschlossen werden kann, versehen ist.

Besteht das Gasgemenge aus Sauerstoffgas, Wasserstoffgas und Stickstoffgas, so läßt man durch einen Theil desselben, ohne irgend etwas hinzuzusetzen, nachdem man das Volum genau bestimmt hat, den electricen Funken schlagen. Nach der Verpuffung bleibt das Stickstoffgas entweder mit Sauerstoffgas oder mit Wasserstoffgas gemengt zurück; man setzt dann Sauerstoffgas hinzu, um zu sehen, ob beim Durchschlagen des electricen Funkens eine Raumverminderung entsteht. Ist dies der Fall, so war nach der ersten Verpuffung Stickstoffgas und Wasserstoffgas zurückgeblieben, und man kann dann leicht die Zusammensetzung des Gasgemenges berechnen. Entstand aber keine Raumverminderung, so besteht das nach der Verpuffung zurückgebliebene Gas aus Stickstoffgas und Sauerstoffgas. Man läßt nun Wasserstoffgas hinzutreten, und bringt eine Verpuffung hervor. Von der aus der Raumverminderung berechneten Menge Sauerstoffgas zieht man nun noch die Menge Sauerstoffgas ab, welche vorher hinzugesetzt worden ist.

Zur Untersuchung dieser Gasgemenge, vorzüglich aber

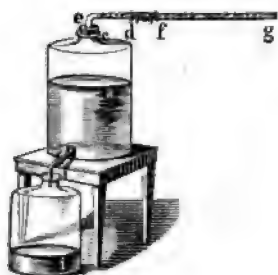
zur Untersuchung der atmosphärischen Luft, hat man mehrere andere Methoden vorgeschlagen, die indessen nicht so genaue Resultate geben, wie die angeführte; sie können daher hier übergangen werden. Die gebräuchlichsten der Methoden, nach welchen man das Sauerstoffgas absorbiren läßt, sind die, wo dies durch Phosphor, Stickstoffoxydgas oder Schwefelkalium bewirkt wird. Eine der besten Methoden zur Untersuchung der atmosphärischen Luft nach der, den Sauerstoffgehalt derselben durch Entzündung mit Wasserstoffgas zu bestimmen, scheint die zu sein, welche Brunner vorgeschlagen hat (Poggendorff's Annalen, Bd. XXVII. S. 1.), nach welcher man den Sauerstoffgehalt derselben auf die Weise findet, daß man ein bestimmtes Volum derselben über sehr fein zertheiltes Eisen leitet, welches durch dieselbe oxydirt wird und sich an Gewicht um so viel vermehrt, als Sauerstoff in der angewandten Luft ist. Das Eisen wird durch Reduction von Eisenoxyd mittelst Wasserstoffgas bereitet. Man bedient sich zu dieser Untersuchung eines Apparates, wie er zur Bestimmung des Wassers in der atmosphärischen Luft von Brunner angewandt wird; er ist weiter unten abgebildet.

Eine andere Methode, den Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft mit großer Genauigkeit zu bestimmen, hat Th. Saussure vorgeschlagen (Poggend. Ann. Bd. XXXVIII. S. 171.). Sie besteht darin, ein bestimmtes bedeutendes Volum von atmosphärischer Luft mit befeuchtetem gekörnten Blei zu behandeln, wodurch der Sauerstoffgehalt derselben (so wie auch der Kohlensäuregehalt) durch Schütteln vollständig absorbirt wird, während reines Stickgas übrig bleibt. — Gay-Lussac wendet zur Absorption des Sauerstoffs Kupfer an, das mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure befeuchtet ist.

Die atmosphärische Luft enthält, außer Stickstoffgas und Sauerstoffgas, noch sehr kleine Mengen von Kohlensäuregas und von Wassergas. Zur Bestimmung der Menge

des letztern hat man mehrere Instrumente, welche man Hygrometer nennt, durch welche man indessen den Wassergehalt der atmosphärischen Luft nur auf eine mittelbare Weise erkennen kann.

Um indessen den Wassergehalt der atmosphärischen Luft unmittelbar zu bestimmen, bedient sich Brunner (Poggendorff's Annalen, Bd. XX. S. 274.) eines sehr einfachen Apparates. Ein cylindrisches Gefäß *a* ist mit



einem Hahn versehen und mit Wasser angefüllt. In *c* wird luftdicht eine rechtwinklicht gebogene Glasröhre *d e* eingesetzt, deren horizontaler Schenkel einige Stückchen Chlorcalcium enthält, welche durch etwas lose eingesteckte Baumwolle in *d* und *e* vor dem Her-

ausfallen geschützt sind. Bei *d* wird vermittelt einer Cautschuckröhre die Röhre *g f* angefügt, welche eine hygroskopische Substanz enthält. Hierzu wendet Brunner so viel feinen Asbest an, als erforderlich ist, um die Wand der Röhre zu belegen, und die der durchstreichen- den Luft dargebotene Oberfläche so viel zu vergrößern, als es, ohne ihrem Durchströmen ein zu großes Hinderniß entgegen zu setzen, geschehen darf. Der Asbest wird hierauf mit gewöhnlicher englischer Schwefelsäure so gleichförmig wie möglich befeuchtet. Nach Brunner ist die mit Asbest gemengte Schwefelsäure dem Chlorcalcium vorzuziehen. Die Röhre wird vor dem Versuche genau gewogen.

Man läßt darauf aus dem Gefäße *a* durch den Hahn das Wasser ab. Das abgelassene Wasser wird in ein Gefäß *i* gelassen, in welchem man dasselbe messen kann. Das abgelassene Wasser wird durch ein eben so großes Volum atmosphärischer Luft ersetzt, welche durch die Röhre *g f* strömen muß, und in derselben seinen Was-

sergehalt der Schwefelsäure abgiebt. Damit dies so vollständig wie möglich geschieht, muß die Geschwindigkeit, mit welcher das Wasser durch den Hahn abfließt, einigermaßen regulirt werden. Geschieht das Abfließen zu schnell, so könnte ein Theil des Wassergehaltes der Luft von der Schwefelsäure nicht absorbirt werden.

Wägt man nach dem Ausfließen des Wassers die Röhre *gf*, so zeigt der Gewichtsüberschuß die Menge des Wassers in einem bestimmten Volum der Luft. — Damit nicht durch eine höchst geringe Verdunstung des Wassers im Gefäß *a* durch die Röhre *de* das Gewicht der Schwefelsäure vermehrt werde, sind in derselben die Stücke von Chlorcalcium angebracht.

Später hat Brunner seinen Apparat noch mehr vervollkommenet und ihn Aspirator genannt (Poggendorff's Annalen, Bd. XXXVIII. S. 264.).

Um den Gehalt der atmosphärischen Luft an Kohlensäuregas zu finden, bedient sich Saussure (Poggendorff's Annalen, Bd. XIX. S. 391.) eines Ballons von bekanntem Inhalt, welcher eine enge und gut verschließbare Oeffnung hat. In diesen wird, nachdem die Luft aus demselben durch die Luftpumpe ausgeleert, und derselbe wieder mit zu prüfender Luft gefüllt worden ist, Baryterdewasser gegossen, der Ballon verschlossen und gut umgeschüttelt; man läßt ihn darauf längere Zeit stehen. Länger indessen als einige Tage darf das Barytwasser nicht in Berührung mit der Luft stehen, weil sich sonst, außer kohlensaurer Baryterde, Krystalle von Barymsuperoxyd bilden. Die erzeugte kohlensaure Baryterde wird durch zwei Operationen fortgenommen. Bei der ersten nimmt man das Barytwasser mit dem darin schwebenden Niederschlag heraus, läßt es sich setzen, gießt das klare Wasser ab, wäscht den Niederschlag und löst ihn in Chlorwasserstoffsäure auf. Bei der zweiten Operation nimmt man mittelst Chlorwasserstoffsäure die an den Wänden des Ballons haftende kohlensaure Ba-
ryt-

ort. Man vermischt darauf beide chlorwasser-
Flüssigkeiten, und fällt sie durch Schwefelsäure.
erhaltenen schwefelsauren Baryterde berechnet
Menge der Kohlensäure in der kohlensauren Ba-

ähnliche Methode, wie sich Brunner bedient,
Wassergehalt der atmosphärischen Luft zu be-
wendet derselbe zur Bestimmung des Kohlen-
alts in der atmosphärischen Luft an (Poggen-
Annalen, Bd. XXIV. S. 569.). An das Gefäß *a*,
mit Wasser angefüllt ist, und das zur Einführung
lung der Luft bestimmt ist, wird, wie auf S. 671.,
re befestigt, welche indessen in diesem Falle 3
ifs lang und 3 bis $3\frac{1}{2}$ Linie weit sein muß. Zur
Behandlung ist sie gekrümmt. Der dem Was-
zugekehrte, ein Fuß lange Theil derselben ist
st und Schwefelsäure versehen; der übrige Theil
e enthält Kalkhydrat, welches durch etwas Baum-
e sich in der Krümmung befindet, von dem mit
säure benetzten Asbest entfernt gehalten wird.
e steht wieder mit einer mit Asbest und Schwe-
engerichteten Röhre in Verbindung, welche für
ogen wird.

Adem die durch Messung des abgeflossenen Was-
Volumen nach bestimmte Luft in dieser zuletzt
n Röhre das Wasser abgesetzt hat, läßt sie bei
eren Durchgange durch den Kalk auch die Koh-
an diesem zurück. Da sie aber hier im voll-
trockenen Zustande ankommt, und also Wasser
n kann, so muß ihr dasselbe durch den letzten
Röhre, welcher mit Schwefelsäure und Asbest
ist, wieder vollständig entzogen werden. Ge-
ies, so ist klar, daß die Gewichtszunahme der
öhre, welche zum Theil mit Schwefelsäure und
um Theil mit Kalkhydrat angefüllt ist, das Ge-
r von der durchgeströmten Luft mitgebrachten

Kohlensäure anzeigt. Eben so wird der Wassergehalt derselben durch die Gewichtszunahme der mit Schwefelsäure und Asbest allein angefüllten Röhre bestimmt.

Bei diesen Versuchen muß berücksichtigt werden, daß die angewandte Kalkerde gut gebrannt sein muß. Nachdem sie durch einige Tropfen Wasser befeuchtet und vollkommen zerfallen ist, wird sie noch mit etwas mehr Wasser benetzt, so daß sie beim Umrühren kleine Klümpchen bildet. Man muß suchen, diesen Grad der Befeuchtung zu treffen. Ist die Kalkerde zu trocken, so absorbirt sie nicht kräftig genug; ist sie zu nass, so ist es schwer, sie durch die Krümmung der Röhre einzufüllen. — Das Volumen der zu untersuchenden Luft darf nicht zu klein genommen werden, weil die Gewichtszunahme der Kalkerde dann zu gering ausfällt.

Trennung des Wasserstoffs vom Stickstoff.
Bestimmung des Ammoniaks. — Wie ein Gasgemenge aus Stickstoffgas und Wasserstoffgas untersucht werden kann, ist oben beschrieben worden. Es muß hier nur gezeigt werden, wie die chemische Verbindung des Stickstoffs mit dem Wasserstoff, das Ammoniak, von andern Substanzen getrennt und quantitativ bestimmt wird. Hierbei sind oft Schwierigkeiten zu beseitigen. Das genaueste Resultat bei der Untersuchung der ammoniakalischen Verbindungen erhält man, wenn man die mit dem Ammoniak verbundenen Substanzen bestimmt, und dann die Menge des Ammoniaks durch den Verlust findet. Da im Vorhergehenden ausführlich von der quantitativen Bestimmung der unorganischen Säuren gesprochen worden ist, so braucht hier nicht gezeigt zu werden, wie in unlöslichen ammoniakalischen Salzen die Menge der mit dem Ammoniak verbundenen Säure gefunden wird.

Wenn man in einer gewogenen Menge eines ammoniakalischen Salzes die mit Ammoniak verbundene Säure quantitativ bestimmt hat, so findet man jedoch durch den Gewichtsverlust nur die gemeinschaftliche Menge des Am-

war. Dann ist es natürlich nicht nöthig, ein gewogenes Filtrum anzuwenden. Wenn indessen das Glühen des Doppelsalzes nicht mit Vorsicht geschieht, so entweicht mit den Dämpfen des Chlorwasserstoff-Ammoniaks und des Chlors leicht etwas von dem unzersetzten Salze, und sogar etwas metallisches Platin. Man vermeidet diesen Verlust leicht auf die Weise, daß man das Doppelsalz vor dem Glühen nicht aus dem Filtrum schüttet, sondern in dasselbe eingewickelt in einem Platintiegel mit aufgelegtem Deckel lange Zeit mäßig erhitzt, wobei das Filtrum langsam verkohlt, und das Chlorwasserstoff-Ammoniak allein mit Chlor entweicht, ohne die geringste Menge vom unzersetzten Doppelsalze mechanisch mit fort zu reißen. Die Kohle des Filtrums läßt sich zwar dann bei stärkerer Hitze schwerer zu Asche verbrennen; es wird indessen dadurch ein Verlust an Platin ganz vermieden.

Ist das zu untersuchende ammoniakalische Salz zwar im Wasser, aber nicht im Weingeist auflöslich, so wendet man eine möglichst concentrirte wäßrige Auflösung des Salzes an, setzt zu dieser etwas Chlorwasserstoffsäure, eine weingeistige Auflösung von Platinchlorid, und darauf eine beträchtliche Menge von sehr starkem Weingeist mit einem Zusatze von Aether. Es scheidet sich das Doppelsalz aus, das mit Weingeist ausgesüßt wird. Die in dem ammoniakalischen Salze enthaltene Säure ist, wenn das Salz im Wasser auflöslich ist, immer auch im Weingeist, selbst auch im ätherhaltigen, auflöslich.

Ist indessen das ammoniakalische Salz zwar im Wasser löslich, aber mit andern nicht Ammoniak enthaltenden Salzen gemengt, die wohl im Wasser, aber nicht im Weingeist auflöslich sind, deren Basen indessen nicht mit Platinchlorid, wie Kali, unlösliche oder schwerlösliche Doppelverbindungen bilden, so werden, bei der so eben erwähnten Behandlung, mit dem unlöslichen Doppelsalze auch diese Salze gefällt. Man süßt den Niederschlag mit

Weingeist aus, und behandelt ihn auf dieselbe Weise, wie das Doppelsalz allein; darauf übergießt man im Platintiegel die geglühte Verbindung mit Wasser, das fein zertheiltes Platin ungelöst zurückläßt, während die übrigen Salze aufgelöst werden. Wegen der großen specifischen Schwere des erstern sondert es sich leicht vollständig ab, besonders wenn etwas Chlorwasserstoffsäure zum Wasser gesetzt und dasselbe erwärmt wird, so daß die Auflösung leicht davon abgegossen werden kann. Man wiederholt das Aufgießen des Wassers, bis alle Salze aufgelöst sind und reines Platin zurückgeblieben ist, das getrocknet, geglüht und seinem Gewichte nach bestimmt wird.

Ist hingegen die ammoniakalische Verbindung ganz unlöslich im Wasser, so kann man sie in einigen Fällen in Chlorwasserstoffsäure auflösen, und dann so verfahren, wie es so eben gezeigt worden ist; in andern Fällen hingegen kann man durch eine starke Base das Ammoniak aus seiner Verbindung gasförmig entwickeln, und es in Chlorwasserstoffsäure auflösen, um es mittelst Platinchlorids in das im Weingeist unlösliche Doppelsalz von Chlorwasserstoff-Ammoniak und Platinchlorid zu verwandeln.

Zur Zersetzung der ammoniakalischen Verbindung bedient man sich in den meisten Fällen am besten des Baryterdehydrats. Wendet man statt desselben Kalihydrat an, so springen bei den Versuchen nach der Erhitzung sehr häufig die angewandten Retorten. Man kann sich aber oft einer Mischung von Kalihydrat mit vielem Baryterdehydrat bedienen.

Man wägt die Ammoniakverbindung in einer kleinen Retorte ab, welche aus dickem, schwer schmelzbarem Glase besteht, das eine Abwechselung der Temperatur, ohne zu springen, ziemlich gut ertragen kann. Man bringt darauf in die Retorte einen großen Ueberschuß von Baryterdehydrat, oder eine Mischung desselben mit Kalihy-

drat, mengt alles innig durch Umschütteln, und bedeckt das Gemenge mit Baryterdehydrat. Der Hals der kleinen Retorte wird darauf in eine lange und feine Spitze ausgezogen, und diese in eine kleine Flasche geleitet, welche ungefähr bis zur Hälfte ihres Volums mit Wasser gefüllt ist. Die Spitze der Retorte muß ungefähr $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{2}$ Zoll über der Oberfläche des Wassers endigen; der Hals der Retorte geht durch einen Kork in die Flasche. Durch diesen Kork geht noch eine Glasröhre in eine zweite Flasche, welche concentrirte Chlorwasserstoffsäure enthält. Die Röhre reicht bis unter die Oberfläche der Säure. Die Verbindung der Retorte mit der ersten Flasche, und die zwischen dieser und der zweiten sind luftdicht; die zweite Flasche selbst wird hingegen nicht luftdicht verkorkt.

Die Retorte wird darauf erhitzt; der Strom des entweichenden Ammoniakgases geht in die erste Flasche, löst sich in dem Wasser derselben auf, und nur wenige atmosphärische Luft geht durch die Säure der zweiten Flasche. Das wenige dieselbe begleitende Ammoniakgas löst sich in der Säure auf, und nur unmittelbar über der Oberfläche derselben entstehen einige schwache Nebel von Chlorwasserstoff-Ammoniak, von denen aus der Flasche keine entweichen.

Wenn kein Ammoniakgas aus der Retorte mehr entweicht, wird dieselbe nicht länger mehr erhitzt. Man kann sehen, daß die Entwicklung desselben aufgehört hat, daß das Wasser, welches aus dem Hydrate zugleich mit dem Ammoniak entweicht, im Halse bleibt, und bei der geringsten Abkühlung der Retorte in dieselbe zurücktreten will. Durch dieses zugleich entweichende Wasser wird auch alles Ammoniak in die Flasche geführt, und nichts davon bleibt in der Retorte.

Beim Erkalten der Retorte steigt sogleich die Säure aus der zweiten Flasche in die erste, und erfüllt den leeren Raum derselben mit Nebeln von Chlorwasserstoff

Ammoniak. Die lange feine Spitze der Retorte wird dann gleich schnell abgeschmolzen. Nachdem sich die Nebel im Wasser aufgelöst haben, wird der Inhalt der ersten Flasche, und auch noch der Theil der Säure, welcher in der zweiten geblieben ist, vereinigt und mit einer Auflösung von Platinchlorid im Ueberschusse versetzt. Die Flüssigkeit wird darauf sehr langsam im Wasserbade bei gelber bis zur Trockniss abgedampft, und dann mit wasserfreiem Weingeist übergossen. Das sich bildende unschmelzbare Doppelsalz wird darauf filtrirt, mit Alkohol von dem anhängenden Platinchlorid abgewaschen, und so behandelt, wie es vorher gezeigt wurde.

Dieser Methode kann man sich bisweilen bei der Analyse der sogenannten Amide bedienen, in denen durch Behandlung von Baryterde- oder von Kalihydrat Ammoniak erst erzeugt wird, dessen Menge man auf diese Weise sehr gut bestimmt.

Wenn man aus Auflösungen auf diese Weise Ammoniak entwickeln will, um es quantitativ zu bestimmen, bedient man sich einer ähnlichen Vorrichtung; nur wird die Auflösung in eine größere tubulirte Retorte, oder in einen Kolben gethan, und in demselben mit Baryterde- oder Kalihydrat versetzt. Es ereignet sich hierbei, daß bei Anwendung des letztern die Masse stark schäumt, und sogar übersteigen kann, weshalb die Anwendung des Baryterdehydrats vorzuziehen ist. Man erhält die Flüssigkeit so lange im Kochen, bis die Hälfte des Wassers desselben überdestillirt worden ist. — Diese Methode kann man sich bedienen, um das Ammoniak in Mineralwassern quantitativ zu bestimmen, nachdem man es vorsichtig durch Abdampfen im Wasserbade concentrirt hat.

In festen Verbindungen, welche Ammoniak enthalten, kann dasselbe auch noch auf die Weise quantitativ bestimmt werden, daß man dieselben nach einer Methode, wie sie weiter unten ausführlich wird gezeigt werden, mit

Kupferoxyd wie organische Verbindungen behandelt. Das Ammoniak verwandelt sich dadurch in Stickstoffgas, das gemessen, und in Wasser, das gewogen wird. Es ist schwer, bei diesen Versuchen das Stickstoffgas rein von jeder Spur von Stickstoffoxydgas zu erhalten. Um die Erzeugung dieses Gases zu vermeiden, muß das Kupferoxyd mit fein zertheiltem metallischen Kupfer gemengt werden.

Ist gasförmiges Ammoniak mit andern Gasen gemengt, welche durch Wasser nicht absorbirt werden, so trennt man es hierdurch von diesen. Durch trockenes Chlorcalcium ließe sich indessen das Ammoniakgas wohl von allen Gasarten trennen, mit denen es gemengt vorkommen könnte.

Bestimmung des Wassers in ammoniakalischen Verbindungen. — Wenn man eine gewogene Menge eines Ammoniaksalzes durch eine gewogene Menge einer wasserfreien starken Base in der Hitze zersetzt, so findet man durch die Gewichtszunahme der hinzugesetzten Base die Menge der Säure, welche mit dem Ammoniak verbunden war, wenn diese Säure nicht eine durch die Hitze zerstörbare Verbindung mit der hinzugesetzten Base bildet. Der Gewichtsverlust besteht in der gemeinschaftlichen Menge von Wasser und Ammoniak.

Soll die Menge des Ammoniaks durch den Verlust, und die des entweichenden Wassers unmittelbar bestimmt werden, so verfährt man auf folgende Weise: Man schüttet so viel des ammoniakalischen Salzes, als man zur Untersuchung anwenden will, in einen kleinen Kolben, wie S. 510. abgebildet ist. Da dieser von sehr starkem Glase sein muß, so kann man ihn nicht aus einer Glasröhre blasen, sondern muß ihn aus der Glashütte nehmen. In Ermangelung eines solchen Kolbens bedient man sich einer kleinen Retorte. Wenn man das Gewicht des Kolbens oder der Retorte bestimmt hat, schüttet man eine beliebige Menge des fein geriebenen Salzes hinein, und reinigt den Hals des Gefäßes mittelst der Fahne einer

Feder; dann wägt man zum zweiten Male, und erfährt so die Menge des Salzes, welche zur Untersuchung angewandt wird. Darauf thut man in den Kolben gepulverte reine Kalkerde, wozu sich am besten gebrannter carrarischer Marmor eignet; man nimmt davon etwas mehr als das doppelte Gewicht des ammoniakalischen Salzes. Es wird beides durch Schütteln des Kolbens so genau wie möglich zusammengemengt, und schnell das Gefäß aufs Neue gewogen. Hierauf zieht man den Hals des Kolbens in eine feine Spitze, und biegt diese, so daß dadurch die Form einer Retorte entsteht. Wendet man eine Retorte an, so wird der Hals derselben ebenfalls in eine Spitze ausgezogen. Nach dem Ausziehen des Halses wird der Kolben oder die Retorte zum vierten Male gewogen. Man verbindet dann den Hals durch eine Cautschuckröhre mit einer kleinen Vorlage *b*, auf die Weise, wie es S. 510. abgebildet ist. Diese Vorlage hat man mit ganzen Stücken Kalihydrats gefüllt, und mit einer kleinen Glasröhre *c*, welche ebenfalls mit Kalihydrat angefüllt ist, in Verbindung gestellt. Die Glasröhre *c* und die Vorlage *b* mit der Cautschuckröhre werden vor dem Versuche gewogen.

Wenn der Apparat zusammengestellt ist, erhitzt man die Glaskugel nach und nach, und verstärkt dann die Hitze so sehr wie möglich. Das Ammoniakgas entweicht sehr bald, ein Theil des Wassers wird aber hartnäckig von der überschüssig hinzugesetzten Kalkerde und dem entstandenen Kalkerdesalze zurückgehalten, und entweicht erst, wenn man die Glaskugel sehr stark erhitzt. Wenn die Glaskugel von sehr kleinem Umfange ist, so kann das Glühen über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geschehen; bei größeren Gefäßen geschieht dies in einem kleinen Ofen, über freiem Kohlenfeuer. Nach dem Erkalten schneidet man den Hals der Retorte bei *d* ab, und bestimmt das Gewicht derselben. Die Vorlage wird mit der Glasröhre und der Spitze gleichfalls gewogen;

man trocknet dann die Spitze und wägt sie für sich allein. Das Gewicht derselben zieht man von dem der Vorlage und der Glasröhre ab, und rechnet es zu dem der Retorte hinzu. Der Verlust, den die Retorte durch das Glühen erlitten hat, besteht aus dem gemeinschaftlichen Gewichte des Ammoniaks und des Wassers. Die Gewichtszunahme, welche das Kalihydrat erhalten hat, zeigt die Menge des Wassers in dem zur Untersuchung angewandten ammoniakalischen Salze an; es ergibt sich hieraus die Menge des Ammoniaks.

Bei diesem Versuche tritt der unangenehme Umstand ein, daß manchmal zur gänzlichen Vertreibung des Wassers aus der Retorte eine so große Hitze erforderlich ist, daß das Glas der Retorte oft dabei erweicht. Wird der Versuch in einem Ofen über freiem Feuer angestellt, so kann auch der Fall eintreten, daß nach dem Erkalten die Retorte nicht mit der gehörigen Genauigkeit gewogen werden kann, was durchaus erforderlich ist. Da nun das Ammoniak schon vollständig beim Anfange der Operation bei einer geringeren Hitze ausgetrieben wird, und nur die vollständige Vertreibung des Wassers eine sehr große Hitze erfordert, so ist es weit zweckmäßiger, den Versuch auf folgende Weise anzustellen: Man erhitzt die Retorte nur durch die Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge, und bestimmt nach dem Erkalten das Gewicht derselben, so wie das der Vorlage und der Glasröhre, auf die Weise, wie es eben beschrieben worden ist. Aus dem Gewichtsverluste der Retorte ergibt sich dann die ganze Menge des Ammoniaks und ein Theil des Wassergehalts, der durch das Kalihydrat absorbiert worden ist. Zieht man nun die Gewichtszunahme des Kalihydrats von dem Gewichtsverluste der Retorte ab, so erfährt man mit großer Genauigkeit die Menge des Ammoniaks in dem zur Untersuchung angewandten Salze.

Wenn man mit kleinen Mengen eines ammoniakalischen Salzes, etwa nur mit Quantitäten von ein bis zwei

Grammen, arbeitet, so ist es nicht nöthig, die Vorlage *b* anzubringen; man kann dann den Hals der Retorte unmittelbar durch einen Kork in eine Röhre mit Kalihydrat leiten.

Besser als Kalkerde wendet man zu diesen Versuchen reines, frisch geglühtes und gepulvertes Bleioxyd an, da durch einen Ueberschuß desselben das Wasser lange nicht so festgehalten wird, wie durch Kalkerde, und daher durch eine geringe Hitze vollständig ausgetrieben werden kann.

Wenn man durch eine sehr starke Hitze alles Wasser aus dem rückständigen Kalkerde- oder Bleioxydsalze in der Retorte vertreibt, so könnte man zugleich die Menge des Wassers sowohl, als auch die des Ammoniaks unmittelbar bestimmen. Man müßte zu dem Ende den Hals der Retorte mit einer Glasröhre in Verbindung bringen, welche mit Kalihydrat angefüllt ist, und diese wieder durch eine Cautschuckröhre mit einer andern Glasröhre verbinden, welche mit geschmolzenem Chlorcalcium angefüllt ist. Beide Glasröhren müssen einzeln vor dem Versuche gewogen werden. Die Gewichtszunahme, welche das Kalihydrat erhält, würde dann die Menge des Wassers, und die, welche das Chlorcalcium erhalten hätte, die Menge des Ammoniaks in dem zur Untersuchung angewandten ammoniakalischen Salze anzeigen. Es ist jedoch noch nicht durch Versuche ausgemacht, ob auf diese Weise ein genaues Resultat erhalten wird.

In einigen Fällen kann man in einem Salze die gemeinschaftliche Menge des Wassers und des Ammoniaks durch den Gewichtsverlust finden, den das Salz beim Glühen erleidet. Dies findet bei einigen Doppelsalzen statt, welche ein Ammoniaksalz mit einem andern Salze mit feuerbeständiger Base bildet. Durch Glühen verbindet sich die Säure des Ammoniaksalzes mit dem Salze mit feuerbeständiger Base zu einem sauren Salze. Es ist dies z. B. der Fall bei Doppelsalzen von phosphorsaurem oder

arseniksaurem Ammoniak mit andern phosphorsauren und arseniksauren Salzen.

Auch bei ammoniakalischen Salzen, deren Säure selbst im reinen Zustande entweder ganz feuerbeständig ist, oder doch nur durch starkes Glühen zersetzt wird, kann durch schwaches Glühen in offenen Gefäßen der gemeinschaftliche Gehalt an Wasser und Ammoniak bestimmt werden. Dies findet statt bei den Verbindungen des Ammoniaks mit der Titansäure, Molybdänsäure, Wolframsäure, Antimonsäure, antimonichten Säure, Tantalsäure u. s. w. In einigen wenigen dieser Verbindungen wird beim Glühen beim Ausschlusse der Luft durch Zersetzung des Ammoniaks die Säure in eine niedrige Oxydationsstufe verwandelt.

Nach den hier angeführten Methoden werden nicht nur die Verbindungen der Sauerstoffsäuren mit dem Ammoniak untersucht, sondern auch die der Wasserstoffsäuren mit dem Ammoniak. Obgleich letztere Verbindungen kein Krystallisationswasser enthalten, so wird bekanntlich doch aus diesen, wenn sie durch Basen zersetzt werden, durch den Sauerstoff derselben und den Wasserstoff der Säuren Wasser gebildet; es zeigen daher diese Verbindungen bei der quantitativen Bestimmung ihrer Bestandtheile dieselben Erscheinungen, wie die durch Sauerstoffsäuren gebildeten Ammoniaksalze.

Trennung des Wasserstoffs vom Chlor, Brom, Jod und Cyan. — Die Verbindung des Wasserstoffs mit Chlor, Brom, Jod und Cyan, oder die Chlorwasserstoffsäure, die Bromwasserstoffsäure, die Jodwasserstoffsäure und die Cyanwasserstoffsäure, werden in ihren Auflösungen in Wasser nach Methoden quantitativ bestimmt, die zum Theil im Vorhergehenden schon angegeben sind. Zur Fällung der Chlorwasserstoffsäure bedient man sich der salpetersauren Silberoxydauflösung. Auch zur Fällung der Brom-, Jod- und Cyanwasserstoffsäure kann diese angewandt werden. Wie die Verbindungen des Silbers mit Chlor, Brom und Jod ferner behandelt

den müssen, ist schon oben, S. 166., 570. und 575.,
 geführt worden. Was das Cyansilber betrifft, so kann
 auf einem gewogenen Filtrum gesammelt, nach dem
 trocknen gewogen, und aus der Menge desselben die der
 Cyanwasserstoffsäure berechnet werden; es ist indessen
 so sicher, das Cyansilber durch Glühen in Silber
 zu verwandeln, um aus dem Gewichte desselben die Menge
 des Cyansilbers, und daraus das der Cyanwasserstoffsäure
 zu berechnen. Hierbei würde es indessen nöthig sein,
 sich in der Auflösung, neben der Cyanwasserstoff-
 säure, nicht Chlorwasserstoffsäure befände. Die eben be-
 triebene Methode der quantitativen Bestimmung der
 Cyanwasserstoffsäure giebt ein weit besseres Resultat als
 jede andere, obgleich diese häufiger angewandt wird. Nach-
 her setzt man zu der wässrigen Cyanwasserstoffsäure
 eine Auflösung von Kali, worauf man eine Auflösung
 von Eisen, welche Eisenoxyd und Eisenoxydul zugleich
 enthält, und zuletzt noch verdünnte Chlorwasserstoffsäure
 zufügt; aus der Menge des entstandenen Berliner Blau's
 wird dann die Menge der Cyanwasserstoffsäure berech-
 net. Diese Methode giebt indessen immer unrichtige Re-
 sultate.

Ist Chlorwasserstoffsäure im gasförmigen Zustande mit
 andern Gasarten gemengt, die in Wasser fast ganz unlös-
 lich sind, so bedient man sich des Wassers zur Absorption
 des Chlorwasserstoffgases, von welchem es schnell voll-
 ständig absorbirt wird. Vom Kohlensäuregas kann es noch
 auf die Weise getrennt werden, daß man zu dem Gasge-
 mische beider, durch das Quecksilber hindurch, Stücke von
 Zinn bringt, welche das Chlorwasserstoffgas absorbiren,
 gegen auf das Kohlensäuregas nicht einwirken.

Trennung des Wasserstoffs von der Kohle.
 Trennung der Kohlenwasserstoffgase von andern
 Gasarten. — Die Verbindungen der Kohle mit
 Wasserstoff sind theils gasförmig, theils flüssig, theils
 fest. Sie können oft mit einander gemengt vorkommen,

doch ist die Trennung derselben dann mit Schwierigkeiten verknüpft. Kommen die beiden gasförmigen Verbindungen der Kohle mit dem Wasserstoff, das Kohlenwasserstoffgas im Minimum von Kohle (Sumpfgas, Grubengas) und das im Maximum von Kohle (ölbildendes Gas) zusammen gemengt vor, wie dies der Fall ist bei dem Gasgemenge, das zur Erleuchtung gebraucht und durch Destillation der Steinkohlen und des Oeles erhalten wird, so trennt man sie, nach Henry (*Annales de Chimie et de Physique*, T. XVIII. pag. 72.), auf die Weise, daß man sie mit Chlorgas behandelt. Das Chlorgas verbindet sich im Finstern nur mit dem ölbildenden Gase zu Chloräther, beim Sonnenschein verbindet es sich mit dem Sumpfgase zu Chlorwasserstoffsäure und zu Kohlensäure. Die Trennung der beiden Arten von Kohlenwasserstoffgas durch Chlor kann natürlich nur über Wasser, nicht über Quecksilber geschehen, weil durch dieses das Chlorgas absorbirt wird. Zuerst bringt man in eine graduirte Glasröhre über Wasser Chlorgas, und mißt das Volum desselben; darauf läßt man das zu untersuchende Gasgemenge, das zuvor in einer andern graduirten Glasröhre gemessen worden ist, zu dem Chlorgase steigen. Je mehr ölbildendes Gas in dem Gasgemenge enthalten ist, desto weniger Chlorgas ist nöthig, weil dann nur ein Volum desselben erfordert wird, um mit einem Volum des ölbildenden Gases Chloräther zu bilden. Damit die Wirkung des Chlors im Finstern geschehen kann, ist es am besten, über die Glasröhre ein Futteral von Pappe zu stellen. Geschieht der Versuch bei Kerzenlicht, so ist dies kaum nöthig. Wenn nun das Gemenge eine Viertelstunde gestanden hat, ist aller Chloräther abgeschieden. Es ergibt sich dann aus der Raumverminderung das Volum des ölbildenden Gases, da dies die Hälfte vom Volum des verschwundenen Gases beträgt. Man setzt darauf das Gemenge den Sonnenstrahlen, oder bloß dem Tageslichte aus, wobei sich das Sumpfgas durch das Chlor in Chlor-

stoffsäure, die sogleich vollständig vom Wasser auf-
 wird, und in Kohlensäure verwandelt. Es geschieht
 Erwandlung durch Einwirkung der Sonnenstrahlen
 Er, als durch das bloße Tageslicht. Ist bei die-
 Versuche ein Uebermaafs von Chlorgas angewandt
 , so wird nach der Zersetzung das Gas, das aus
 säuregas und Chlorgas besteht, vollständig von ei-
 Lösung von Kali absorbirt. Dies ist nicht der
 wenn zu wenig Chlorgas hinzugesetzt worden ist,
 sich nur Kohlenoxydgas bildet, das durch Kali-
 ung nicht absorbirt wird, oder wenn in dem zur
 suchung angewandten Gasgemenge noch andere Gas-
 vorhanden waren. Es gehören vier Volum Chlor-
 zu, um ein Volum Kohlenwasserstoff im Minimum
 Kohle in Kohlensäure und in Chlorwasserstoffsäure
 rwandeln. — Diese Trennungsmethode kann nicht
 naue Resultate geben, wie man bei andern Gasver-
 n erhalten kann. Da der Versuch über Wasser an-
 lt werden muß, so wird durch dieses Kohlensäure-
 nd Chlorgas aufgelöst, weshalb nicht das richtige
 n gemessen werden kann; nimmt man hingegen Was-
 as mit Chlor gesättigt ist, so bildet sich schon Chlor-
 wenn das zu untersuchende und schon gemessene
 menge hindurch geleitet wird. Ferner bildet sich
 Absorption des ölbildenden Gases etwas Chloräther-
 urch welches das Volum des im Finstern nicht ab-
 ten Gases etwas vergrößert wird.

Entzündet man in einer Röhre, wie sie S. 647. be-
 ben worden ist, ein Volum des Kohlenwasserstoff-
 im Minimum von Kohle mit etwas mehr als dem
 lten Volum von Sauerstoffgas, mittelst eines elec-
 n Funkens, so wird es vollständig in Wasser und
 nsäuregas verwandelt; das sich bildende Kohlensäu-
 hat ein eben so großes Volum, wie das zur Un-
 hung angewandte Kohlenwasserstoffgas. Man be-
 t nach der Zersetzung das Volum des erhaltenen

Kohlensäuregases auf die bekannte Weise vermittelt Kalihydrats, und trennt es so vom überschüssig hinzugesetzten Sauerstoffgase.

Verbrennt man auf ähnliche Weise ein Volum Kohlenwasserstoffgas im Maximum von Kohle mit etwas mehr als dem dreifachen Volum Sauerstoffgas, so verwandelt sich dies ebenfalls vollständig in Wasser und in Kohlensäuregas; das Volum des sich bildenden Kohlensäuregases beträgt dann aber doppelt so viel, als das des angewandten Kohlenwasserstoffgases. — Besteht nun ein Gasgemenge aus beiden Arten von Kohlenwasserstoffgas, so kann man durch das Volum des erhaltenen Kohlensäuregases sehr gut das Verhältniß der beiden gemengten Gasarten finden, wenn man vorher das Volum des Gemenges genau bestimmt hat. Man bringt nach der Zersetzung Kalihydrat in das Gas, und bestimmt aus der Raumverminderung das Volum des entstandenen Kohlensäuregases, das immer mehr betragen muß, als das Volum des zur Untersuchung angewandten Gasgemenges. Der Ueberschuß entspricht nun gerade dem Volum des im Gasgemenge enthaltenen ölbildenden Gases, wodurch sich dann das des Sumpfgases ebenfalls ergibt. Beträgt z. B. das Gasgemenge 50 Volum, und das des erhaltenen Kohlensäuregases 80 Volum, so enthält das Gasgemenge 30 Volum vom ölbildenden Gase und 20 Volum vom Sumpfgase.

Es ist indessen gefährlich, diesen Versuch anzustellen, besonders wenn sich in dem Gasgemenge viel ölbildendes Gas befindet. Die Zersetzung desselben geschieht nämlich mit einer so gewaltsamen Verpuffung, daß die dicksten Röhren dadurch zertrümmert werden können. Es ist daher gut, nicht viel vom Gase mit einem Male zu verpuffen, und die Glasröhre vor der Verpuffung mit einem Tuche zu umwickeln.

Enthält das Gasgemenge freies Wasserstoffgas, so bekommt man durch diesen Versuch keine genaue Resultate.

Die

Die Gasmenge, in welchen beide Arten von Kohlenwasserstoffgas enthalten sind, können außer diesen beiden Gasen noch freies Wasserstoffgas, Kohlenoxydgas, Kohlensäuregas und Stickstoffgas enthalten. Solche Gasmenge finden sich in den gasförmigen Producten der Stillation der Steinkohlen und unreiner fester Körper, welche zur Erleuchtung angewandt werden. Die genannten Gasarten werden auf folgende Weise von einander getrennt: Man bestimmt zuerst das Volum des Gemenges über Quecksilber, und läßt durch etwas befeuchtetes Ammoniakhydrat, das man mittelst eines feinen Eisendrahtes durch das Quecksilber in das Gas bringt, das Kohlensäuregas absorbiren. Das Kali wird dann wieder herausgenommen, und durch die Raumverminderung das Volum des Kohlensäuregases bestimmt. Darauf bringt man Kalium in den oberen Theil der geeigneten Glasröhre, und erhitzt dasselbe. Das Kalium verbindet sich mit dem Kohlenoxydgase, wenn es in hinreichender Menge angewandt worden ist, ohne auf die andern Gasarten zu wirken. Durch die entstandene Raumverminderung bestimmt man das Volum des Kohlenoxydgases. Ein gemessenes Volum des rückständigen Gases behandelt man darauf über Wasser im Finstern mit Chlorgas auf die Weise, wie es oben gezeigt worden ist, wodurch nur das ölbildende Gas absorbirt wird; das rückständige Gas wird dann mit Chlorwasser beim Zutritt des Tageslichtes behandelt, wodurch dieselbe sich mit dem Sumpfgase und Wasserstoffgase verbindet. Man vermeidet hierbei den Zutritt der Sonnenstrahlen, weil durch diese eine Explosion entstehen kann, wenn sich viel freies Wasserstoffgas im Gemenge befindet. Das Sumpfgas hinterläßt Kohlensäuregas; die aus diesem Gase und dem Wasserstoffgase durch das Chlorwasser bildende Chlorwasserstoffsäure wird durch das Wasser absorbirt. Das rückständige Gas schüttelt man mit Quecksilber, wodurch das freie Chlorgas absorbirt wird. Darauf läßt man auf die bekannte Weise das Kohlen-

säuregas durch Kali absorbiren, und bestimmt das Volum desselben. Hierdurch erfährt man die Menge des Sumpfgases, da das Volum desselben eben so groß ist, als das des gebildeten Kohlensäuregases. Der Rückstand besteht aus Stickstoffgas, das nun gemessen wird; das Volum des Wasserstoffgases ergibt sich durch den Verlust. — Es versteht sich, daß dieses Verfahren Resultate giebt, die sich der Wahrheit nur ziemlich, und oft ziemlich entfernt nähern. Da indessen die Untersuchung solcher Gasarten fast immer nur eines technischen Zweckes wegen angestellt wird, so ist das erhaltene Resultat zu diesem Zwecke hinreichend genau.

Ist Kohlenwasserstoffgas nicht mit allen diesen Gasarten, sondern nur mit einigen derselben gemengt, so kann die Analyse auf eine einfachere Weise geschehen. Das Sumpfgas enthält gewöhnlich, außer Kohlenwasserstoffgas im Minimum von Kohle, noch Kohlensäuregas und atmosphärische Luft, oder vielmehr Stickstoffgas und Sauerstoffgas. Das Volum des Kohlensäuregases findet man durch Absorption vermittelt Kali; das Volum des Sauerstoffgases findet man in diesem Falle am besten und hinlänglich genau durch Absorption vermittelt Phosphor, den man, nach Hinwegnahme des Kali's, in den oberen Theil der Glasröhre bringt. Läßt man dann das Kohlenwasserstoffgas sich beim Tageslicht durch Chlorgas über Wasser zersetzen, so bleibt, nach Hinwegnahme des gebildeten Kohlensäuregases und des überschüssigen Chlorgases vermittelt Kali, das Stickstoffgas übrig.

Um in den vielen Verbindungen der Kohle mit dem Wasserstoff die Menge beider zu bestimmen, ist es am besten, die Verbindung, sie mag nun fest, flüssig, oder selbst gasförmig sein, durch Verbrennen vermittelt Kupferoxyds in Wasser und Kohlensäure zu verwandeln. — Die Methode, die man dabei befolgen muß, wird weiter unten ausführlich beschrieben werden.

Trennung des Wasserstoffs vom Phosphor.

Die Verbindungen des Phosphors* mit dem Wasserstoff, welche gasförmig sind, können am besten auf die Weise untersucht werden, daß man sie über eine gewogene Menge von trockenem Kupferchlorid oder Schwefelkupfer leitet, während dieses sehr schwach erhitzt wird. Der Wasserstoff des Phosphorwasserstoffgases bildet dann mit dem Chlor Chlorwasserstoffgas, oder mit dem Schwefel Schwefelwasserstoffgas, welches entweicht, während die ganze Menge des Phosphors mit dem Kupfer zu Phosphorkupfer verbindet. Aus dem Gewichte des erhaltenen Phosphorkupfers, in welchem die Menge des Kupfers bekannt ist, weil zum Versuche eine gewogene Menge von Chlor- oder Schwefelkupfer genommen wurde, rechnet man die Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffgases. Das aus alkalischen Auflösungen und Phosphor durch Kochen bereitete Phosphorwasserstoffgas enthält immer Wasserstoffgas, das nur mit demselben gemengt ist. Das Schwefelkupfer wird indessen gar nicht vom Wasserstoffgase angegriffen, und das Chlorkupfer erst bei einer größeren Erhitzung, als zum Versuche erfordert wird, so wie dies auch beim gebildeten Phosphorkupfer der Fall ist.

Um das Phosphorwasserstoffgas vom beigemengten Wasserstoffgase zu trennen und die Menge des letzteren bestimmen, bedient man sich einer concentrirten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, oder von Quecksilberchlorid, welche das Phosphorwasserstoffgas absorbiren und das demselben beigemengte Wasserstoffgas hinhinlassen. In diesen Fällen muß man die Gase über Wasser behandeln. Soll es über Quecksilber geschehen, so muß man dazu eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd anwenden, durch welche indessen das Phosphorwasserstoffgase weit langsamer zersetzt werden, als durch die Auflösungen der genannten Salze.

Trennung des Wasserstoffs vom Schwefel.
Die gasförmige Verbindung des Schwefels mit dem

Wasserstoff, das Schwefelwasserstoffgas, wird seiner Menge nach auf eine Weise bestimmt, die schon oben, S. 358, angegeben ist. Will man das Volum desselben in einem Gasgemenge bestimmen, so kann man es durch mehrere Substanzen vollständig absorbiren lassen. Am besten geschieht dies auf dieselbe Weise, wie beim Kohlensäuregase, vermittelt eines Stückes befeuchteten Kalihydrats, welches man an einem dünnen Eisendrahte durch das Quecksilber in das Gasgemenge bringt; das Schwefelwasserstoffgas wird vollständig dadurch absorbirt.

Sind indessen in dem Gemenge noch andere Gase, welche ebenfalls vollständig durch das Kalihydrat absorbirt werden, wie z. B. Kohlensäuregas, oder einige gasförmige Säuren, so bedient man sich zur Absorption des Schwefelwasserstoffgases des stark mit Essigsäure befeuchteten essigsauren Bleioxyds; man kann statt dessen auch eine concentrirte Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, zu welcher Essigsäure gesetzt worden ist, anwenden. Hier von wird das Kohlensäuregas nicht absorbirt. — Eine andere zweckmäßsigere Methode der Trennung des Schwefelwasserstoffgases von dem Kohlensäuregase hat Gay-Lussac angegeben (*Annales de Chimie et de Physique*, T. LXIII. pag. 333.). Nachdem man das Gemenge beider gemessen hat, nimmt man einen Glasstab, der etwas länger ist, als die eingetheilte Glasröhre, in welcher die Gase enthalten sind. Ungefähr den dritten Theil seiner Länge überzieht man den Glasstab mit Kleister, wälzt ihn darauf in fein gepulvertes Mangansuperoxyd, das auf dem Kleister haften bleibt, und bringt das überzogene Ende des Glasstabes in die Glasröhre. In einigen Minuten ist das Schwefelwasserstoffgas vollständig absorbirt. Wenn zu viel Schwefelwasserstoffgas vorhanden ist, kann man den Glasstab herausziehen, ihn von Neuem überziehen, und ihn zum zweiten Male in die Glasröhre bringen. Das Kohlensäuregas bleibt zurück und kann seinem Volum nach bestimmt werden.

Ist Chlorwasserstoffgas und Schwefelwasserstoffgas Gemenge enthalten, so könnte man sich zur Trennung einer sehr kleinen Menge von Wasser bedienen, welche das Chlorwasserstoffgas leicht auflöst, das Schwefelwasserstoffgas aber nur in einer weit geringeren Menge nimmt. Da indessen das Schwefelwasserstoffgas auch unlöslich in Wasser ist, so bedient man sich am besten des Borax zur Trennung beider Gasarten, dessen Gebrauch von Cluzel (*Annales de Chimie*, T. LXXXIV. S. 110.) vorgeschlagen ist. Dieser absorbiert langsam das Chlorwasserstoffgas, wenn man ihn auch in Stücken wendet. Da der Borax nur alle stark sauren Gase absorbiert, so kann man sich desselben auch zur Trennung des schwefelichten sauren Gases vom Kohlensäuregas bedienen; doch ist die Methode, beide Gasarten durch braunes Peroxyd auf die Weise zu trennen, wie es oben, S. 489., gezeigt worden ist, dieser vorzuziehen (S. Nachträge).

Bei allen Versuchen mit Schwefelwasserstoffgas über Quecksilber muß berücksichtigt werden, daß dieses Gas schon in der Kälte durch das Quecksilber langsam zersetzt wird, indem dieses Schwefel aufnimmt und Wasserstoffgas zurückläßt; das Volum bleibt dabei unverändert.

Wenn sich Schwefelwasserstoff in einer Flüssigkeit aufgelöst befindet, so ist es am besten, die Menge desselben auf die Weise zu bestimmen, daß man zu der Flüssigkeit die Auflösung von einem metallischen Oxyde setzt, mit welchem der Schwefelwasserstoff ein unlösliches Schwefelmetall bildet. Man kann sich hierzu einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, oder von Kupferchlorid bedienen; weniger gut ist es, essigsaures Bleioxyd hierzu anzuwenden. Hat man das Schwefelmetall abgesondert, so thut man wohl, das erhaltene Schwefelmetall über oder Schwefelkupfer vollständig durch rauchende Salpetersäure zu oxydiren. Die entstandene Schwefelsäure wird dann durch ein Baryterdesalz als schwefelsaure Baryterde gefällt; man bestimmt das Gewicht der-

selben und berechnet daraus die Menge des Schwefelwasserstoffs. — Diese Methode ist in jeder Hinsicht der vorzuziehen, nach welcher aus dem Gewichte des Schwefelmetalles die Menge des Schwefelwasserstoffs berechnet wird. Denn bei Gegenwart von Chlormetallen könnte durch die salpetersaure Silberoxydauflösung zugleich mit dem Schwefelsilber auch Chlorsilber gefällt werden; man würde dies zwar durch Zusatz von Ammoniak verhindern können, doch könnten hierdurch wieder andere Stoffe niedergeschlagen werden. Wie man sich dieser Methode bedienen muss, um das Schwefelwasserstoffgas in einem Mineralwasser zu bestimmen, ist oben, S. 642, angeführt worden.

Trennung des Wasserstoffs vom Selen und Tellur. — Die gasförmigen Verbindungen des Selen und des Tellurs mit dem Wasserstoff haben mit dem Schwefelwasserstoffgase viel Aehnlichkeit, so dass sie auf ähnliche Weise, wie dieses, von anderen Gasarten getrennt und ihrer Menge nach bestimmt werden können.

Analyse der organischen Substanzen. — Es bleibt nun noch übrig, von der quantitativen Bestimmung der festen, flüssigen und auch der gasförmigen wasserstoffhaltigen Substanzen zu reden, die aufser Wasserstoff noch Kohle und Sauerstoff, oder auch Kohle, Sauerstoff und Stickstoff enthalten. Es sind dies die sogenannten organischen Substanzen. Die Kenntniss der Zusammensetzung derselben hat besonders in neueren Zeiten ein grosses wissenschaftliches Interesse erhalten.

Es kann in diesem Handbuche nicht von der Zerlegung der organischen Körper in ihre sogenannten näheren Bestandtheile die Rede sein, sondern nur erörtert werden, wie man sie in ihre sogenannten entfernteren Bestandtheile am genauesten zerlegt. Dies geschieht auf die Weise, dass man die elementaren Stoffe oxydirt; der Wasserstoff wird in Wasser, und die Kohle in Kohlensäure verwandelt und als Kohlensäuregas bestimmt; nur

der Stickstoff wird dabei nicht oxydirt, sondern als Stickstoffgas erhalten. Hat man die Menge des gebildeten Wassers und die des Kohlensäuregases gewogen, und das Volum des erhaltenen Stickstoffgases gemessen, so kann man daraus die Zusammensetzung der zur Untersuchung angewandten Substanz finden, wenn man, wie dies fast immer am besten geschieht, den Sauerstoffgehalt aus dem Verluste bestimmt.

Die Analyse der Substanzen, welche keinen Stickstoff enthalten, ist einfacher, als die der stickstoffhaltigen; auch giebt erstere weit genauere Resultate, als die der letzteren. Besonders schwierig ist die Bestimmung des Stickstoffgehalts bei den Substanzen, deren Stickstoffgehalt sehr gering ist.

Gay-Lussac und Thénard, so wie Berzelius, bedienten sich früher zu der Verbrennung der organischen Substanzen des chlorsauren Kali's, welches indessen jetzt nicht mehr angewandt wird. Es wurde die zu untersuchende Substanz damit zusammengemengt und geglüht, wobei sich die einzelnen Bestandtheile durch das aus dem chlorsauren Kali frei werdende Sauerstoffgas oxydirten. Gay-Lussac und Thénard, welche die ersten genauen Analysen in dieser Art anstellten, wandten hierbei ein sehr sinnreich von ihnen erdachtes Instrument an (*Recherches physico-chimiques, T. II. pag. 269.*). Da man indessen bei dieser Methode das entstehende Wasser nicht unmittelbar wägen kann, sondern das Gewicht desselben aus dem Verluste bestimmen muß, so läßt sich auf diese Weise der Wasserstoffgehalt der Substanz mit weit minderer Genauigkeit bestimmen, als durch Wägen des gebildeten Wassers. Es haben daher die Erfinder selbst sich später dieses Instrumentes nicht mehr bedient.

Berzelius bediente sich zuerst gläserner Verbrennungsröhren, in welchen er die organischen Substanzen entweder allein, oder häufiger an eine Base, gewöhnlich an Bleioxyd gebunden, früher durch chlorsaures Kali, ge-

menget mit dem 10- bis 12fachen vom Chlornatrium, später, nach Gay-Lussac's Vorschlag, durch Kupferoxyd verbrannte, worauf er das Gewicht des gebildeten Wassers und der Kohlensäure bestimmte.

Th. v. Saussure wandte zu den Analysen stickstofffreier Körper, statt des chlorsauren Kali's oder des Kupferoxyds, das Sauerstoffgas an. Da dieses sein Volum nicht ändert, wenn es sich in Kohlensäuregas verwandelt, so kann man hier aus der Raumverminderung nach der Verbrennung auf den Gehalt an Wasserstoff schließen.

Prout (*Philosophical Transactions* 1827, part. II. pag. 355.) und Hermann (Poggendorff's Annalen, Bd. XVIII. S. 368.) bedienten sich zu diesen Analysen eines Apparates, in welchem die zu untersuchenden Substanzen mit Kupferoxyd verbrannt werden, und der zugleich ein bestimmtes Volum von Sauerstoffgas enthielt, welches nachher über das Kupferoxyd hin und her geleitet wurde, so daß wiederum alles durch die organische Substanz reducirte Kupfer sich in Oxyd verwandelte. Enthält eine Substanz Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältniß, um Wasser zu bilden, so wird das Volum des angewandten Sauerstoffgases nicht verändert; ist Sauerstoff im Ueberschusse, so ist das Volum des Sauerstoffgases nach dem Versuche größer; ist hingegen Wasserstoff im Ueberschusse, so ist es kleiner. — Ein sehr guter Apparat, nach einem ähnlichen Princip, ist auch von Brunner (Poggendorff's Annal., Bd. XXVI. S. 497.) beschrieben worden.

Die Einrichtung indessen, welche jetzt wohl von den meisten Chemikern für die Elementaranalyse organischer Substanzen angenommen worden ist, und welche sich, nach dem Urtheil derselben, als die einfachste und daher beste, bequemste und zweckmäßigste nun schon seit geraumer Zeit bewährt hat, ist die von Liebig. Nach keiner andern kann sie vielleicht mit geringeren Umständen,

kürzerer Zeit und mit gröfserer Genauigkeit ausgeführt werden. Ich werde mich daher, einige unwesentliche Modificationen abgerechnet, nur auf die Beschreibung seines Apparates ausführlicher einlassen.

Der Gang der Untersuchung ist ein anderer, wenn die zu untersuchende Substanz blofs aus Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff besteht, oder wenn sie aufser diesen noch Stickstoff enthält. Es soll zuerst von der Analyse der stickstofffreien organischen Substanzen geredet werden.

Die organischen Substanzen, welche der Analyse unterworfen werden, sind theils im festen, theils im flüssigen Zustande; theils sind sie sehr, theils gar nicht flüchtig.

Sind sie im festen Zustande und nicht sehr flüchtiger Natur, so wendet man zur Untersuchung eine Menge an, die in den meisten Fällen das Gewicht eines halben Grammen nicht übersteigt, in vielen noch geringer sein kann. Ist hingegen der Wasserstoffgehalt, und besonders der Gehalt an Kohle in der zu untersuchenden Substanz sehr gering, so werden in diesen besonderen Fällen gröfsere Mengen, bisweilen sogar 2 bis 3 Grammen, zur Untersuchung angewandt. Hat die Substanz die Eigenschaft einer Säure, und verbindet sie sich mit feuerbeständigen unorganischen Basen nach bestimmten Verhältnissen, so wählt man eine salzartige Verbindung der Substanz zur Untersuchung (nur nicht die mit einem feuerbeständigen Alkali oder einer alkalischen Erde), nachdem man in derselben auf eine Art, welche weiter unten entwickelt werden soll, genau die Menge der organischen Substanz bestimmt hat.

Die wichtigste Bedingung ist, die organische Substanz in dem höchsten Grade der Reinheit anzuwenden. Die wichtigste Verunreinigung, von welcher namentlich die pulverförmigen organischen Substanzen, wie fast alle Pulver überhaupt, am schwersten zu befreien sind, ist hygroscopische Feuchtigkeit. Man mufs die Substanz zum

höchsten Grade der Trockenheit bringen, oder wendet man sie mit einem bestimmten Wassergehalte an, so muß aufser diesem kein hygroskopisches Wasser vorhanden sein.

Es ist schon im Vorhergehenden, S. 596. u. d. f., ausführlich erwähnt worden, auf welche Weise man in Substanzen den Wassergehalt bestimmt, und wie dieselben von ihrem hygroskopischen Wasser zu befreien sind. Behält eine organische Substanz, wie dies sehr häufig der Fall ist, sehr hartnäckig Wasser, so kann dies in den meisten Fällen durch einen lange anhaltenden Strom von trockener, besonders aber von trockener heißer Luft vollkommen entfernt werden. Man wendet dazu einen Apparat an, wie er S. 603. beschrieben worden ist. Man muß hierbei alle Aufmerksamkeit anwenden, und nichts unterlassen, bis man die vollkommenste Ueberzeugung erhalten hat, daß der Zweck der völligen Austrocknung erreicht ist. Man sieht dies, wenn sich im Anfange der Röhre *D*, und unmittelbar vor derselben (S. 604.), kein Wasser mehr verdichtet. Wenn man den Apparat mit der auszutrocknenden Substanz gewogen hat, so setzt man so lange das Austrocknen fort, bis er bei zwei hinter einander erfolgten Wägungen nichts an Gewicht verloren hat.

Um noch bestimmter von der vollkommenen Trockenheit der Substanz überzeugt zu sein, schüttet man eine kleine Menge derselben, nachdem sich ihr Gewicht nicht mehr verändert hat, in ein langes, schmales, vollkommen trocknes Reagensglas, und setzt sie, mittelst der Flamme einer kleinen Spirituslampe, einer höheren Temperatur aus, die aber doch nicht so hoch sein darf, daß dadurch eine Zersetzung erfolgt. Bemerkt man durchaus nicht den kleinsten Beschlag von Wasser, so kann man ziemlich von der völligen Trockenheit der Substanz überzeugt sein; im entgegengesetzten Falle muß das Wasserbad oder das Chlorcalciumbad mit einem Bade vertauscht wer-

en, durch welches man eine höhere Temperatur erreichen kann, wie z. B. mit einem Sandbade, und muß mit dem Darüberleiten der trockenen Luft fortfahren.

Fette und harzige Körper, letztere selbst im fein gepulverten Zustande, ziehen keine Feuchtigkeit an, und diese Substanzen können daher mit besonderer Genauigkeit abgewogen werden.

Nach dem vollständigen Trocknen der Substanz erst wägt man die Quantität davon ab, die zur Untersuchung verwendet werden soll. Dies kann am besten in einem nicht zu kleinen, aber dünnen und daher leichten Platin-egel mit aufgelegtem Deckel geschehen, der vorher genau tarirt worden ist. Wenn der Deckel des Tiegels gut paßt, so ändert die Substanz während der kurzen Zeit des Abwägens ihr Gewicht nicht.

Die Substanz wird, wenn es sein kann, immer im gepulverten Zustande angewendet. Das Pulver wird darauf innig mit ungefähr 30 bis 40 Grammen fein zerriebenen und vorher durchgeglühtem Kupferoxyd gemengt und in eine Glasröhre gethan. Man wählt dazu eine Röhre von starkem, schwer schmelzbarem, bleifreiem und gut abgekühltem Glase, welches eine starke Rothglühhitze, ohne zu schmelzen, ertragen kann, und bei nicht zu unvorsichtigem und zu starkem Erwärmen und nachherigem Erkalten nicht springt. Im östlichen Deutschland, wo man sich fast allgemein des Kaliglasses bedient, kann man Glasröhren von dieser Art weit leichter erhalten, als im westlichen Deutschland, in Frankreich und in England, wo Nafonglas angewandt wird. Die Röhre *a* hat eine Länge



von ungefähr 18 bis 20 Zoll, und einen Durchmesser von 1 bis 5 Linien. Sie ist an dem einen Ende zu einer in die Höhe stehenden Spitze *b* ausgezogen.

Nach dem Mengen wird die Röhre nach und nach

stark erhitzt, wodurch der Wasserstoffgehalt der Substanz in Wasser, und der Kohlegehalt derselben in Kohlensäure, vermittelst des Sauerstoffs des Kupferoxyds wandelt wird. Dies wird dafür zum Theil zu Oxyd, zum Theil zu Metall reducirt. Das erzeugte Wasser und die Kohlensäure werden gewogen und aus dem Gewichte der Substanz der Gehalt an Wasserstoff und an Kohle in der Substanz berechnet. Der Gehalt an Sauerstoff in der Substanz findet sich durch den Verlust.

Die Verbrennungsröhre muß, ehe man das Gas hineinschüttet, vollkommen rein und trocken gemacht sein. Zu diesem Ende wird sie mit einem dünnen und starken Drahte, um welchen man an einen Löschpapier gewickelt hat, gut ausgewischt; man sie darauf heiß, und indem man eine lange engere Röhre bis an das Ende der Verbrennungsröhre steckt, und mittelst derselben Luft mit dem Munde herauszieht, werden die letzten Spuren der Feuchtigkeit weggenommen.

Ehe man die Substanz zur Untersuchung abwägt, muß das Kupferoxyd, das zur Verbrennung dienen soll, durchgeglüht. Man nimmt so viel davon, daß es allein beinahe, aber nicht ganz vollständig den Inhalt der Röhre ausfüllt. Man thut es in zwei kleine Tontiegel, und glüht es auf zwei Spirituslampen unter starkem Luftzuge stark aus. Man setzt diese Tiegel, wenn sie noch warm von den Lampen nimmt, in passende Zuckergläser, in welche man etwas Quecksilber gegossen hat, und die in einer Schale mit concentrirter Schwefelsäure stehen, worauf man über diese eine Glasglocke stellt. Auf diese Weise verhindert man, indem man das Kupferoxyd in einer ganz trockenen Atmosphäre eingeengt, daß es Feuchtigkeit anzieht.

Von dem beinahe völlig erkalteten Oxyde nimmt man etwas und mengt es sehr innig mit der ungelösten Substanz in dem Platintiegel, indem man es mit einem glatten Glasstabe sehr

stark erhitzt, wodurch der Wasserstoffgehalt der Substanz in Wasser, und der Kohlegehalt derselben in Kohlensäure, vermittelst des Sauerstoffs des Kupferoxyds, verwandelt wird. Dies wird dafür zum Theil zu Oxydul, zum Theil zu Metall reducirt. Das erzeugte Wasser und die Kohlensäure werden gewogen und aus dem Gewichte der Gehalt an Wasserstoff und an Kohle in der Substanz berechnet. Der Gehalt an Sauerstoff in derselben findet sich durch den Verlust.

Die Verbrennungsröhre muß, ehe man das Gemenge hineinschüttet, vollkommen rein und trocken gemacht worden sein. Zu diesem Ende wird sie mit einem dicken und starken Drahte, um welchen man an einem Ende Löschpapier gewickelt hat, gut ausgewischt; man macht sie darauf heiß, und indem man eine lange engere Röhre bis an das Ende der Verbrennungsröhre steckt, und vermittelst derselben Luft mit dem Munde herauszieht, werden die letzten Spuren der Feuchtigkeit weggenommen.

Ehe man die Substanz zur Untersuchung abwägt, wird das Kupferoxyd, das zur Verbrennung dienen soll, frisch durchgeglüht. Man nimmt so viel davon, daß es für sich allein beinahe, aber nicht ganz vollständig den Raum der Röhre ausfüllt. Man thut es in zwei kleine Porcellantiegel, und glüht es auf zwei Spirituslampen mit doppeltem Luftzuge stark aus. Man setzt diese Tiegel, wenn man sie noch warm von den Lampen nimmt, auf zwei passende Zuckergläser, in welche man etwas Quecksilber gegossen hat, und die in einer Schale mit concentrirter Schwefelsäure stehen, worauf man über diese eine Glocke stellt. Auf diese Weise verhindert man, indem man das Kupferoxyd in einer ganz trockenen Atmosphäre erkalten läßt, daß es Feuchtigkeit anzieht.

Von dem beinahe völlig erkalteten Oxyde nimmt man etwas und mengt es sehr innig mit der unter der Zeit abgewogenen Substanz in dem Platintiegel selbst, indem man es mit einem glatten Glasstabe sehr gut zu-

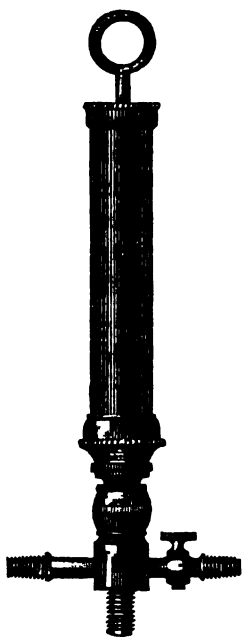
sammenrührt. Bei weissen Substanzen kann man leicht sehen, wenn die Mengung vollendet ist. Man setzt darauf nach und nach mehr Kupferoxyd hinzu, und zwar so viel, als man in den Platintiegel bringen kann, so aber, daß man es noch gut und innig mit dem frühern Gemenge mengen kann.

Unterdessen hat man die Verbrennungsröhre senkrecht zwischen die Backen eines Halters geklemmt, und einen kleinen Trichter mit möglichst weitem und kurzem Halse darauf gestellt. Durch denselben schüttet man zuerst so viel reines und noch warmes Kupferoxyd, daß es ungefähr einen halben Zoll Raum in dem unteren Theile einnimmt. Damit es nicht in die Spitze *b* falle, und den Raum derselben erfülle, bringt man vor dem Einschütten des Kupferoxyds etwas durchgeglühtes dünnes Kupferblech so in die Röhre, daß es vor der Spitze zu liegen kommt. Ueber das Kupferoxyd schüttet man etwas von dem Gemenge im Platintiegel durch den Trichter in die Röhre, doch verhütet man dabei möglichst ein Stäuben; darauf bringt man etwas wenig reines Kupferoxyd hinein, und dann wieder etwas vom Gemenge, worauf man in dem Maasse, daß der Inhalt des Platintiegels geringer wird, zu demselben wieder Kupferoxyd mischt, so daß man zuletzt das reine, sehr viel Kupferoxyd enthaltende Gemenge durch den Trichter in die Röhre schüttet. Man muß so viel von reinem Kupferoxyd zurückbehalten, daß es ungefähr etwas mehr als einen Zoll Raum in der Röhre einnehmen kann. Mit demselben reinigt man den Tiegel, so wie auch den Trichter, nach und nach vollkommen, so daß noch etwas übrig bleibt, was den obersten Theil der Röhre einnimmt.

Auf diese Weise vermeidet man ein Mengen der Substanz mit dem Kupferoxyd in einem Mörser. Die meisten organischen Substanzen können auf die beschriebene Weise innig genug mit dem Kupferoxyd gemengt werden. Ist indessen eine noch innigere Mengung durchaus noth-

wendig, wie dies gar nicht selten der Fall, so geschieht diese in einem Agatmörser, der vorher etwas erwärmt worden ist. In diesen bringt man zuerst etwas Kupferoxyd, und reibt dies mit der ganzen Menge der organischen Substanz so innig wie möglich zusammen, worauf man nach und nach alles Oxyd hinzufügt, was mit der Substanz gemischt werden soll. Nachdem in die Röhre, wie zuvor, eine $\frac{1}{4}$ Zoll hohe Schicht Oxyd gebracht worden, schüttet man das Gemenge in dieselbe; worauf man den Tiegel und den Mörser mit dem noch übrig gebliebenen Oxyd reinigt, welches man als oberste Schicht in die Röhre bringt.

Weil während des Mengens, besonders wenn dasselbe langsam geschehen ist, Spuren von Feuchtigkeit von dem Gemenge angezogen werden könnten, da gerade das Kupferoxyd leichter als sehr viele andere pulverförmige Körper hygroskopische Feuchtigkeit anzieht, wodurch der Wasserstoffgehalt der Substanz zu hoch ausfallen würde, so bedient man sich zur Entfernung derselben einer kleinen Handluftpumpe, die von Gay-Lussac erfunden ist (Poggendorff's Annalen, Band XXVI S. 330.). Sie ist, in beistehender Figur im Drittel der natürlichen Grösse abgebildet, mit gewöhnlichen Blasenventilen versehen, und endigt unten in eine starke Schraube zum Festschrauben beim Gebrauche.



Die Pumpe wird in Verbindung mit der auszutrocknenden Verbrennungsröhre *a*, welche mittelst eines wohlscbie-

Korkes mit einer, mit Chlorcalcium angefüllten Röhre *b* verbunden ist, auf die Weise in Verbindung wie es beistehende Figur zeigt. Die Röhre *b* ist



an eine Cautschuckröhre an die Pumpe befestigt. In beiden Enden ist vor das Chlorcalcium etwas Baumwolle gesteckt. *c* ist eine etwa 30 Zoll lange Röhre, oben mittelst eines kurzen, weiten Röhrenstückes an die Pumpe befestigt und unten in Quecksilber taucht. Sie hat keinen andern Zweck, als sich durch das Sinken des Quecksilbers zu versichern, daß alle Cautschuck- und Korkverbindungen richtig schliessen, und entfernt, sobald die Pumpe in Thätigkeit gesetzt ist. Man kann sie selbst ganz entbehren, indem man durch öftern Uebung schon aus der Leichtigkeit, womit die Quecksilber-Auspumpung beim Oeffnen des Hahnes *d* eindringt, das vollkommene Schliessen aller Verbindungen beurtheilen kann.

Die Pumpe ist ein auf den Tisch geschraubter, starker hölzerner Kasten, auf welchem die Pumpe mit ihrer Schraube befestigt ist.

Beim Auspumpen der Verbrennungsröhre geht mit derselben zugleich die in dem mit der organischen Substanz vermengten Kupferoxyd enthaltene Feuchtigkeit fort, bis sie nach und nach die letzte Spur entfernt wird, worauf man durch wiederholtes Auspumpen und Oeffnen des Hahnes *d* Luft wieder zuläßt, die durch Chlorcalcium getrocknet worden ist.

Bei dem Auspumpen muß besonders im Anfange mit Vorsicht verfahren werden, indem durch ein zu plötzliches und heftiges Pumpen Kupferoxyd aus der Röhre *a* in die Röhre *b* durch die ausgepumpte Luft geschleudert werden könnte. Es ist daher auch nöthig, daß die Verbrennungsröhre nicht zu sehr mit dem Gemenge angefüllt sei, sondern daß über demselben ein geringer leerer Raum bleibt, wie es im Holzschnitte angegeben worden ist. Zweckmäsig ist es, um das Herausschleudern des Kupferoxyds zu verhindern, außer der erwähnten Vorsicht, noch oxydirte Kupferspähne, welche ihre Form noch behalten haben, in den vordersten Theil der Verbrennungsröhre zu bringen.

Es ist einleuchtend, daß man bei Substanzen, bei denen man durch die Wärme keinen Verlust zu befürchten hat, die Austreibung der Feuchtigkeit sehr befördern kann, wenn man die Verbrennungsröhre in ein Blechrohr mit heißem Wasser oder Sande steckt.

Wenn man die hygroskopische Feuchtigkeit aus der Verbrennungsröhre *a* entfernt hat, wird dieselbe durch einen Kork mit einer Röhre *c* mit geschmolzenem Chlorkalium schnell verbunden, und nachdem die Verbrennungsröhre in einen kleinen Verbrennungssofen gelegt worden ist, wird die Röhre *c* mit einem Apparate *d*, welcher



eine sehr concentrirte Auflösung von Kalihydrat zur Absorption der Kohlensäure enthält, in Verbindung gesetzt *e* ist eine Röhre mit geschmolzenem Kalihydrat, welche wie weiter unten noch erörtert werden wird, in den meisten Fällen nicht angewandt zu werden braucht. Alle Ver-

Ver-

Verbindungen der Röhren sind mit Cautschuckröhren bewerkstelligt. — Der kleine Verbrennungs-ofen besteht aus Eisenblech; er ist hinten offen, und die Verbrennungsröhre geht durch ein Loch in der vordern Wand. Er ist unten mit einem Roste versehen; die Röhre liegt auf aufrecht stehenden kleinen Eisenblechen, welche Einschnitte haben, damit sie sicher liegen kann. Die Lage des Ofens ist nicht eine vollkommen horizontale, sondern durch eine kleine Unterlage wird derselbe, wie es die Figur zeigt, etwas geneigt gestellt.

Die Röhre c ist, so wie der Apparat mit der Kaliauflösung, genau gewogen. Letzterer hat gewöhnlich das Gewicht von 30 bis 40 Grammen; man kann sich also zur Wägung desselben der feinen Waage bedienen, die man zu Wägungen bei analytischen Versuchen immer gebraucht. — Die zum Versuche anzuwendende Kalilösung muß aus reinem Kalihydrat bereitet und sehr concentrirt sein, weil sonst die Auflösung beim Durchströmen von Gas schäumt.

Wenn der Apparat eingerichtet ist, fängt man an vorsichtig die Verbrennungsröhre zu erhitzen, indem man glühende Kohlen, von der Größe einer großen Wallnuß, in den kleinen Ofen legt. Es wird zuerst der Theil, welcher der Röhre mit Chlorcalcium am nächsten ist, zum Glühen gebracht, indem man ihn mit Kohlen bedeckt, und beständig glühend erhalten, während die übrigen Theile der Röhre nach und nach auf gleiche Weise erhitzt werden. Wenn man anfängt das vordere Kupferoxyd zu erhitzen, schützt man das dahinter liegende Gemenge der Substanz mit Kupferoxyd gegen die Wärme vermittelt eines kleinen Stückes von Eisenblech, das einen Ausschnitt hat, welcher um die Verbrennungsröhre paßt. Solchen Schirm von Eisenblech wendet man beständig bei diesen Verbrennungen an, wenn man einen Theil der Röhre zum Glühen bringen will, ehe der daneben sich befindende Theil stark erhitzt werden soll.

Je langsamer man mit der Erhitzung fortschreitet, desto vollkommener geschieht die Oxydation der organischen Substanz, desto langsamer entwickelt sich die Kohlensäure, und desto genauer wird das Resultat des Versuchs. Hat man durch zu starke Hitze eine zu starke Gasentwicklung bewirkt, so kann man diese durch Wegnahme einiger glühender Kohlen mildern; doch muß man hierbei vorsichtig sein, da durch Wegnahme zu vieler Kohlen die Hitze plötzlich so gemindert werden könnte, daß die Kaliflüssigkeit in die Chlorcalciumröhre steigt.

Man muß ferner auch die Vorsicht gebrauchen, glühende Kohlen um die Spitze *b* der Verbrennungsröhre zu legen, wenn man den der Chlorcalciumröhre zunächst liegenden Theil zum Glühen gebracht, das Gemenge selbst aber noch nicht erhitzt hat. Wird letzteres erhitzt, wenn die Spitze *b* und das zunächst liegende Kupferoxyd kalt sind, so könnten in dieser Spitze, besonders wenn die zu untersuchende Substanz flüchtig ist, sich Theile derselben sublimiren, die schwer daraus zu vertreiben sein würden.

Es wird bei kleinen Mengen der angewandten Substanz zur vollständigen Verbrennung derselben die Zeit von ungefähr einer Stunde erfordert; gewöhnlich indessen, besonders wenn die organische Substanz viel Wasserstoff und Kohle enthält, wird längere Zeit dazu gebraucht. Ist das Glas der Verbrennungsröhre nicht von sehr schwer schmelzbarer Beschaffenheit, so ist es gut, den Luftzug im Ofen zu mildern, indem man denselben auf Steine setzt, so daß der Rost unmittelbar auf diesen steht.


Im Anfange des Versuches steht die Kaliauflösung in dem Apparate, in welchem das Kohlensäuregas aufgelangen werden soll, wie es in vorstehender Figur gezeichnet ist. Sobald das Gas in die Kugel *f* eintritt, steigt die Flüssigkeit in der gegenüberstehenden Kugel bis *g*, jede einzelne Gasblase begiebt sich zuerst in die Kugel

h und i , und hat alsdann noch den Widerstand zu erwinden, welchen die Flüssigkeitssäule in der Kugel g' dem Entweichen entgegensetzt.

Sobald die Verbrennung anfängt, wird der Apparat die abgebildete Lage durch Unterlegen eines Stückens Holz gebracht, und zwar so, dafs, sobald eine Gasase bei g' heraustritt, sie eine gewisse Menge der Flüssigkeit mit in die Kugel nimmt, die aber jedesmal wieder die horizontale Röhre herabfällt.

Bei der Verbrennung eines nicht stickstoffhaltigen Körpers steigt, sobald alle atmosphärische Luft durch das Kohlensäuregas vertrieben worden ist, die Flüssigkeit bis g' , und hält sich dort die ganze Dauer des Versuches unverändert, indem alles Gas auf das Vollständigste absorbirt wird.

Das durch Oxydation des Wasserstoffs entstandene Wasser wird von dem Chlorcalcium in der Röhre c aufgenommen. Ist in der organischen Substanz der Wasserstoffgehalt, und daher auch die Menge des erzeugten Wassers bedeutend, so ist es nothwendig, der Röhre diese



Gestalt zu geben. In der Kugel sammelt sich dann fast alles Wasser an, welches sonst durch die ganze Röhre, und vielleicht noch ein Theil aus derselben fließen könnte. Während der Operation treibt man durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe sorgfältig das Wasser, das sich am Ende der Verbrennungsröhre vor der Röhre mit Chlorcalcium gesetzt hat, in letztere, was bei gehöriger Vorsicht sehr möglich ist, ohne den Kork anzubrennen. Dieser Kork übrigens, welcher die Chlorcalcium- mit der Verbrennungsröhre verbindet, muß von guter Beschaffenheit sein. Er muß vorher mit einem leichten Hammer weich geklopft werden, wodurch er elastischer wird. Er muß, damit er luftdicht halte, nur mit einiger Mühe in die Verbindung der Verbrennungsröhre gebracht werden können; durch seine weiche Beschaffenheit hat man nicht zu

fürchten, daß beim Eindrücken desselben die Röhre zerspringe.

Die Verbrennung ist vollendet, wenn die Gasentwicklung aufhört. Hört sie auf einmal auf, so ist die Verbrennung vollkommen; wird sie hingegen zuletzt sehr langsam, und dauert sehr lange fort, so war wahrscheinlich die organische Substanz nicht sehr vollkommen mit dem Kupferoxyde gemengt worden.



Sobald der Versuch beendet ist, steigt die Flüssigkeit in die Kugel *f*, indem die darin enthaltene Kohlensäure von der Kalilösung absorbiert wird; sie würde nach und nach in die Röhre *e*, welche das Chlorcalcium enthält, und endlich in die Verbrennungsröhre *a* steigen. Um aber dies zu verhindern, kneipt man, sobald sie in die Kugel *f* bis zu einer gewissen Höhe gestiegen ist, die Spitze *b* der Verbrennungsröhre mit einer Zange ab, worauf die Flüssigkeit wieder in die horizontale Lage herabfällt. Um nun die in der Verbrennungsröhre *a*, und die in *e* noch zurückbleibende Kohlensäure zu erhalten, zieht man mit den trockenen Lippen eine kurze Zeit eine gewisse Menge der Luft durch die Kalilösung hindurch, von welcher die derselben beigemengte Kohlensäure aufgenommen wird. Es wird hierdurch auch alle Feuchtigkeit, die in der Verbrennungsröhre noch enthalten ist, durch das Chlorcalcium in der Röhre absorbiert.

Die Gewichtszunahme der Röhre *e* mit Chlorcalcium giebt die Menge des durch die Verbrennung entstandenen Wassers, und die des Apparates *d* die der Kohlensäure an.

Die Röhre *e* mit geschmolzenem Kalihydrat verbindet man mit dem Apparate *d* vorzüglich nur, wenn die zu untersuchenden Substanzen Stickstoff enthalten. Sie dient dazu, um die Feuchtigkeit, welche bei dem Durchstreichen des Stickstoffgases fortgenommen werden könnte, und welche eine Gewichtsverminderung verursachen würde,

nehmen, und um kleine, dem Stickstoffgase beige-
e Quantitäten von Kohlensäure zurückzuhalten.

he man die Verbrennungsröhre *a* mit glühenden
n umgiebt, muß man sich auf das Sorgfältigste ver-
a, daß alle Verbindungen der Röhren, so wie der
löpsel in der Verbrennungsröhre luftdicht schliessen.
esem Zwecke zieht man mit den trockenen Lippen
em zusammen verbundenen Apparate eine gewisse
e Luft heraus, wodurch die Flüssigkeit, nachdem man
erbindung mit der Luft wieder hergestellt hat, durch
ruck derselben in die Kugel *f* bis zu einer gewis-
öhe steigt. Bleibt der Standpunkt derselben wäh-
einer Viertelstunde nicht ganz unverändert, so hat
ntweder den Korkstöpsel oder die Cautschuckröh-
t wechseln.

Da dieser Apparat die Verbrennung einer jeden
ität von einem organischen Körper zuläßt, indem
ur die Verbrennungsröhre verhältnißmäfsig verlän-
larf, so läßt sich damit ein hoher Grad von Ge-
eit erreichen. Es ist jedoch selten nöthig, wie
oben angeführt wurde, bei sehr kohlereichen Sub-
n mehr als einen halben, bei kohlearmen mehr wie
3 Grammen anzuwenden.

ist die zu untersuchende Substanz sehr flüchtig, aber
ten Zustande, so verfährt man im Ganzen genom-
ben so, wie es so eben beschrieben worden ist;
uß die Schicht des Kupferoxyds, welche vor der
ng desselben mit der organischen Substanz liegt,
le während des Versuchs immer glühend erhalten
n muß, gröfser sein, als dies bei nicht flüchtigen
nzen nöthig zu sein braucht. Besonders aber muß
üt dem Erhitzen der Verbrennungsröhre weit lang-
zu Werke gehen, und bei sehr flüchtigen organi-
Substanzen braucht man zum Verbrennen dersel-
as Doppelte der Zeit, wie bei nicht flüchtigen. Er-
nan schneller, so zeigt sich häufig in der leeren

Kugel des mit Kalilösung angefüllten Apparates ein weißer Dampf von unverbrannter, verflüchtigter Substanz. Bemerkt man diese Erscheinung, so ist das Resultat des Versuchs ungenau. — Man muß ferner auch, wenn man die Verbrennungsröhre, nachdem sie mit Kupferoxyd und der organischen Substanz angefüllt ist, von der hygroskopischen Feuchtigkeit befreien will, beim Vertreiben derselben durch die Luftpumpe (S. 702.) sehr vorsichtig verfahren, weil das öftere Auspumpen der Genauigkeit des Resultats nachtheilig sein kann.

Man hat daran Anstoß genommen, nach Beendigung des Versuches mit dem Munde das Wasser- und Kohlensäuregas aus dem Apparate zu saugen. Wenn man trockene Lippen dazu anwendet, so hat man keine Vermehrung im Gewichte des Kaliapparates zu befürchten. Um indessen jedem Einwande zuvor zu kommen, kann man an die hintere Oeffnung des Kaliapparates, vermittelst eines durchbohrten Korkes, eine Saugröhre anbringen.

Es haben auch Versuche bewiesen, daß die durch die Kalilösung streichende trockene atmosphärische Luft des Apparates nicht wägbare Mengen von Wasser aus dieser Lösung verdampft, was in keinem Falle statt finden könnte, wenn die kleine Röhre mit Kalihydrat (S. 704.) nie fortgelassen wird.

Wenn man nach Beendigung der Verbrennung die Spitze *b* der Verbrennungsröhre abkneipt, und darauf durch den Apparat atmosphärische Luft durch Aufsaugen strömen läßt, so kann man leicht eine kleine Vermehrung im Gewichte der Kohlensäure erhalten, indem die durch den Apparat strömende Luft durch die Verbrennung der Kohlen viel Kohlensäure enthält. Man vermeidet dies, wenn man nach der Verbrennung die Kohlen am hinteren Theile der Verbrennungsröhre wegnimmt, und, nachdem man die Spitze *b* abgekneipt hat, auf die offene Spitze eine passende, $1\frac{1}{2}$ bis 2 Fuß lange Röhre

ckt, in welche man vorher einige Stücke Kalihydrat legt hat, welche durch Baumwolle an einem Herunterlen gehindert werden. Wird durch diese Röhre durch Absaugen der Strom der atmosphärischen Luft geleitet, so er in den Apparat tritt, so ist er ganz von Kohlensäure gereinigt.

Noch eine Vorsicht ist bei der Wahl des Chlorcalciums für die Röhre c zu beobachten. Wird Chlorcalcium in einem Platintiegel lange beim Zutritt der Luft geschmolzen, so wird ein sehr geringer Theil desselben, dies bei sehr vielen Chlormetallen der Fall ist, durch atmosphärische Feuchtigkeit auf die Weise zersetzt, als sich Chlorwasserstoffsäure und Kalkerde bildet. Ersterer entweicht, und letztere schmilzt mit dem nicht zersetzten Chlorcalcium zusammen. Ein solches Chlorcalcium erhält indessen die Eigenschaft, etwas Kohlensäure absorbiren, wodurch beim Verbrennen der organischen Substanzen der Wassergehalt erhöht, und der der Kohlensäure verringert wird. Man vermeidet dies, wenn man während des Schmelzens des Chlorcalciums etwas Chlorwasserstoff-Ammoniak auf dasselbe wirft, oder, indem man Chlorwasserstoffsäure hinzufügt, während des Schmelzens den Tiegel gut mit einem Deckel bedeckt, und das geschmolzene Salz sogleich zum Erkalten ausgießt.

Einige Körper, welche sehr viel Kohlenstoff enthalten, wie Steinkohlen, Ulmin, Indigo und ähnliche, können, nach Liebig, nicht ganz genau auf die beschriebene Weise untersucht werden. Sie entwickeln bei der ersten Einwirkung der Hitze brennbare Gasarten, welche das Kupferoxyd in der Nähe jedes Körnchens der Substanz reduciren, so daß viel Kohle zurückbleibt, die nicht vollständig mehr verbrannt werden kann. Daher hört bei der Verbrennung dieser Substanzen die Gasentwicklung gar nicht auf, sie wird nur nach und nach langsamer, und man kann auf diese Weise einen Verlust von 3 bis Procent an Kohlenstoff erhalten.

Man muß sich bei der Analyse dieser Körper, nach Liebig, des chromsauren Bleioxyds bedienen, von welchem man, dem Volumen nach, etwas mehr wie halb so viel, als man Kupferoxyd genommen haben würde, mit der zu untersuchenden Substanz mengt.

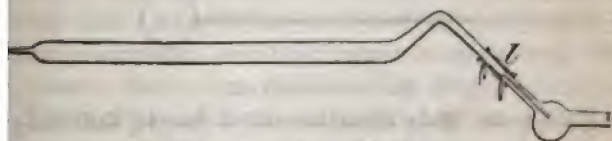
Es ist bei Anwendung des chromsauren Bleioxyds nöthig, gegen das Ende eine sehr starke Hitze zu geben; hierdurch entwickelt sich Sauerstoffgas, durch welches der Rest der Kohle vollständig verbrennt. Hat man zu dem Versuche nicht eine Verbrennungsröhre von sehr schwer schmelzbarem Glase genommen, so kann sie sich durch die zu starke Hitze biegen und zusammenschmelzen. Man kann dies verhindern, wenn man die Röhre mit dünnem Kupferblech umwickelt, und mittelst Eisendrahts, den man in Form eines Ringes um die Röhre biegt, kann man sie an drei oder mehreren Stellen in ihrer Form erhalten.

Auch bei der Analyse chlorhaltiger organischer Substanzen bedient man sich mit vielem Vortheile des chromsauren Bleioxyds. Nimmt man statt dessen Kupferoxyd, so bildet sich Kupferchlorür, von welchem etwas durch seine Flüchtigkeit bis in die Chlorcalciumröhre dringen kann, wodurch die Bestimmung von Wasserstoff ungenau wird. Bei Anwendung von chromsaurem Bleioxyd bildet sich basisches Chlorblei, welches weniger flüchtig als Kupferchlorür ist.

Das chromsaure Bleioxyd verschafft man sich durch Fällung einer Auflösung eines löslichen Bleioxydsalzes, mittelst einer Auflösung von käuflichem zweifach chromsauren Kali. Der Niederschlag muß sorgfältig ausgewaschen werden. Nach dem Trocknen muß er bei starker Rothglühhitze bis zum Weichwerden oder Schmelzen erhitzt, und sodann sehr fein pulverisirt werden. Durch Glühen verwandelt sich die gelbe Farbe in eine schmutzbraunrothe, welche auch nach dem Erkalten bleibt. Es kann in allen Fällen, wo man das Kupferoxyd anwendet, gebraucht werden; dabei hat es den Vortheil, nicht

rosopisch, wie das Kupferoxyd, zu sein, weshalb es
sonders zu einer genauen Bestimmung des Wasserstoffs
eignet. Bei gleichem Gewichte enthält es nicht so
Sauerstoff, als das Kupferoxyd, aber bei gleichem
Lumen enthält es um die Hälfte davon mehr.

Mitscherlich (dessen Lehrbuch der Chemie, dritte
lage, Bd. I. S. 272.) hat den Apparat von Liebig in
fern verändert, daß er den Kork zwischen der Ver-
brennungsröhre und der Chlorcalciumröhre vermeidet. Er
setzt eine Verbrennungsröhre von dieser Gestalt an:



ist an dem Ende, welches der Chlorcalciumröhre zu-
kehrt ist, gekrümmt und in eine feine Spitze ausgezo-
gen. Sie wird darauf von hinten durch die Oeffnung
des Kupferoxyd angefüllt, mit welchem man die organi-
sche Substanz gemengt hat; doch ehe man dasselbe hin-
zuschüttet, schiebt man mehrere Stückchen vom feinsten
Kupferblech in das Rohr, so daß das Kupferoxyd nicht
den gebogenen Hals kommen kann. Das Rohr wird
auf an dem hinteren Ende vor der Lampe zugeschmol-
den, und wie bei dem Apparate von Liebig in eine
feine Spitze ausgezogen. Die feine Spitze *l* wird unmittelbar
mit einer Chlorcalciumröhre verbunden, so daß sie in
die Chlorcalciumstücke hineingeht; die Verbindung ge-
hiehet durch eine Cautschuckröhre. Die Röhre mit Chlor-
calcium ist mit dem oben S. 704. beschriebenen Apparate,
zur Absorption der Kohlensäure Kaliauflösung ent-
halten, verbunden. Um nach dem Versuche die Menge des
Wassers zu bestimmen, sprengt man mit einer Spreng-
pistole die feine Spitze des Verbrennungsrohrs gleich ober-
halb des Cautschuckrohrs ab, und zieht alsdann dasselbe
hinaus, ohne daß die Spitze aus der Chlorcalciumröhre

herauskommt. Man wägt diese Röhre mit der Spitze, reinigt sie und zieht das Gewicht von dem erhaltenen ab. — Mitscherlich erhitzt übrigens die Verbrennungsröhre nicht unmittelbar durch Kohlen, sondern legt erst dieselbe in einen Flintenlauf, welcher der Länge nach aufgefellt ist.

Hat man einen organischen flüssigen Körper zu untersuchen, so wird derselbe in Glaskugeln eingeschlossen. Man bläst dazu kleine Glaskugeln von beistehen-



der Form; der Hals derselben ist 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll lang.

Nachdem man die Kugeln gewogen hat, erwärmt man sie, und taucht die offene Spitze in die zu untersuchende Flüssigkeit, wodurch sich die Kugeln beim Erkalten zum Theil mit letzterer füllen. Man reinigt die Spitzen von aufsem, schmilzt sie zu, und wägt die Kugeln von Neuem, wodurch man das Gewicht der Flüssigkeit erhält.

Bei gewöhnlichen flüchtigen Flüssigkeiten reicht man mit 2 Kügelchen, welche $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ Gramm davon enthalten, aus. Flüssigkeiten, welche schwerer flüchtig sind, vertheilt man in 3 Kügelchen.

Diese Kügelchen werden in der gewöhnlichen Verbrennungsröhre mit dem Kupferoxyd auf die Weise geschichtet, daß man in dieselbe erst 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll Kupferoxyd hineinfallen läßt. Dann nimmt man eine der Glaskügelchen, und nachdem man in den Hals derselben einen scharfen Feilstrich gemacht hat, bricht man die Spitze ab, läßt Kügelchen und Spitze in die Verbrennungsröhre fallen, was man bei der zweiten Kugel wiederholt, nachdem beide durch eine Schicht Kupferoxyd von 2 bis $2\frac{1}{2}$ Zoll Länge getrennt sind. Man füllt darauf die Röhre vollkommen auf die gewöhnliche Weise mit Oxyd.

Hat man sehr flüchtige Flüssigkeiten zu untersuchen, muß man das Auspumpen der Luft auf die Weise, wie S. 702. gezeigt worden ist, unterlassen. Man muß nun aber Sorge tragen, ein vollkommen trockenes Kupferoxyd anzuwenden.

Zu dem Ende glüht man das zur Verbrennung der Substanz bestimmte Kupferoxyd auf die gewöhnliche Weise in zwei Porcellantiegeln, und schüttet das noch fast glühende Oxyd in eine Glasröhre von einer ähnlichen Gröfse, wie die Verbrennungsröhre ist, worauf man dieselbe sogleich mit einem trockenen Korke verschließt und völlig kalt werden läßt. Die Röhre muß so weit sein, daß die Verbrennungsröhre mit Leichtigkeit hineingesteckt werden kann. Nach dem Erkalten des Oxyds steckt man die Verbrennungsröhre in die Röhre mit Oxyd, läßt zuerst 1 oder $1\frac{1}{2}$ Zoll Kupferoxyd hineinfallen, indem man das Ganze umdreht, darauf ein Kügelchen, dann wieder Oxyd, sodann die zweite Kugel, und füllt die Röhre vollkommen mit Oxyd auf die beschriebene Art, durch welche es keine Feuchtigkeit aus der Luft anziehen kann.

Bei weniger flüchtigen Flüssigkeiten indessen kann man den Apparat auf die Weise auspumpen, wie es S. 702. gezeigt worden ist. Durch jeden Zug der Pumpe hebt sich das Bläschen atmosphärischer Luft aus, das in dem Kügelchen enthalten ist, und treibt die Flüssigkeit heraus, die von dem umgebenden Kupferoxyd eingesaugt wird.

Untersucht man organische Flüssigkeiten, die nicht leichtig sind, wie z. B. fette Oele, so kann man sie in einem kleinen offenen Glaskölbchen, das unten zugemolzen ist, abwägen. Man bringt dann dieses Röhrchen mit der Flüssigkeit in die Verbrennungsröhre, nachdem man in dieselbe 2 Zoll hoch Kupferoxyd geschüttet hat. Durch Neigen läßt man die Flüssigkeit ausfließen, welche durch das Oxyd eingesaugt wird. Man schüttet nach und nach mehr Oxyd hinzu, welches sich mit der

Flüssigkeit mengt, und endlich füllt man sie auf die gewöhnliche Weise ganz damit an.

Die Analyse der organischen Substanzen, welche Stickstoff enthalten, ist mit weit mehr Schwierigkeiten verknüpft, als die von denen, welche stickstofffrei sind. Ist die Menge des Stickstoffs in der organischen Substanz sehr gering, übersteigt z. B. das Volum des durch die Verbrennung mit Kupferoxyd erzeugten Kohlensäuregases das des Stickstoffgases 30 bis 40 Mal, wie dies in den organischen Salzbasen der Fall ist, so bringt, da man die Menge desselben als Stickstoffgas bestimmen muß, die geringste Menge von atmosphärischer Luft sehr auffallende Differenzen hervor.

Ein anderer Umstand, der die Bestimmung des Stickstoffs sehr schwierig macht, ist die Erzeugung des Stickstoffoxydgases bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Körper mittelst Kupferoxyds, welche man durchaus zu verhindern suchen muß. Denn da der Stickstoff immer als Gas dem Volum nach bestimmt wird, und derselbe, wenn er sich in Stickstoffoxydgas verwandelt, sein Volum verdoppelt, so wird die Menge des Stickstoffs vergrößert, wenn derselbe als Gas vom Stickstoffoxydgas enthält.

Die Erzeugung des Stickstoffoxydgases bei der Verbrennung der stickstoffhaltigen Körper wird am besten verhindert, wenn man eine etwas größere Verbrennungsröhre anwendet, und vor dem reinen Kupferoxyd, welches vor dem Gemenge der Substanz mit Kupferoxyd liegt, eine Schicht von einigen Zollen von reinem metallischen Kupfer anbringt. Man muß ferner die organische Substanz so innig wie möglich mit Kupferoxyd mengen, und man thut wohl daran, hierzu ein Kupferoxyd anzuwenden, welches schon zu Verbrennungen organischer Substanzen gedient hat, und das daher metallisches Kupfer und Kupferoxydul enthält. Die Verbrennung selbst muß so langsam wie möglich geschehen, und, nach Liebig, muß man dazu doppelt so viel Zeit anwenden, als zur Ver-

brennung einer stickstofffreien organischen Substanz nothwendig ist.

Der Kohle- und Wasserstoffgehalt der stickstoffhaltigen Substanz wird übrigens durch einen besonderen Versuch ausgemittelt, und geschieht so, wie es im Vorhergehenden bei den stickstofffreien Substanzen angeführt worden ist. Man bemerkt bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen, daß während des ganzen Verlaufs derselben durch den Kaliapparat Gasblasen gehen, welche nicht von der Kalilösung absorbiert werden. Bemerkt man diese Erscheinung, so kann man mit ziemlicher Sicherheit auf einen, auch selbst auf einen geringen Stickstoffgehalt schließen. Noch deutlicher kann man sich, nach Liebig, davon durch einen entstehenden Ammoniakgeruch überzeugen, wenn man etwas der Substanz in einem kleinen Reagensgläschen mit 4 bis 10 Mal ihres Gewichts an Kalihydrat schmilzt.

Die Methode, den Stickstoffgehalt in organischen Substanzen zu bestimmen, richtet sich nach der procentischen Menge desselben. Sie ist einfacher, wenn der Stickstoffgehalt bedeutend ist. Es ist gut, der quantitativen Bestimmung des Stickstoffs erst eine Analyse des Gasmengens vorangehen zu lassen, welches man durch die Verbrennung mit Kupferoxyd erhält, und zu untersuchen, in welchem Verhältniß in demselben das erhaltene Kohlensäuregas zu dem Stickstoffgase steht. In vielen Fällen macht diese Analyse des Gasmengens die fernere quantitative Bestimmung des Stickstoffs ganz überflüssig.

Zu dem Ende mengt man eine ungewogene Menge der zu untersuchenden stickstoffhaltigen organischen Substanz mit einer sehr großen Menge von Kupferoxyd zusammen, und bringt das Gemenge in eine Verbrennungsröhre, deren hinteres Ende nicht auf die Weise, wie es S. 699. gezeigt wurde, in eine Spitze ausgezogen worden ist. Der untere Theil der Röhre wird mit etwas reinem Kupferoxyd angefüllt, dann schüttet man das innige Ge-

menge der organischen Substanz mit Kupferoxyd in die Röhre, bedeckt sodann dasselbe mit einer Schicht von einigen Zollen reinen Kupferoxyds, und endlich mit einer gleich langen Schicht von metallischen Kupferdreispähnen bis zur Oeffnung. Diese verschließt man luftdicht durch einen Kork, durch welchen eine einfache Gasentwicklungsröhre in den Quecksilberapparat geht. Es ist nicht nöthig, das Gemenge von der hygroskopischen Feuchtigkeit zu befreien. Man bringt zuerst das metallische Kupfer und das vordere reine Kupferoxyd zum lebhaften Glühen, und ist dies geschehen, so fängt man mit dem Glühen des Gemenges von hinten an, indem man am verschlossenen Ende die Röhre mit glühenden Kohlen umgiebt. Indem die Verbrennung der Substanz an diesem Theile anfängt, wird durch die sich entwickelnden Gasarten die atmosphärische Luft aus dem Apparate getrieben. Wenn man glaubt, daß dies ziemlich vollständig geschehen sei, fängt man an die sich entwickelnden Gasarten in mehreren graduirten Glasröhren aufzufangen, und fährt mit dem Glühen der Röhre so lange fort, als noch Gasarten entbunden werden.

Zu der ersten Röhre, welche man mit den erzeugten Gasarten, aber nur ungefähr etwas mehr als bis zur Hälfte, angefüllt hat, läßt man etwas atmosphärische Luft steigen, um zu sehen, ob dadurch röthliche Nebel entstehen. Es geschieht dies, um die Reinheit der Gasarten zu prüfen, und um zu sehen, ob dieselben Stickstoffoxydgas enthalten. Sieht man diese Erscheinung nicht nur bei der ersten Röhre, sondern auch bei den folgenden, so war die Verbrennung nicht gehörig geschehen, und es ist nothwendig, den Versuch zu wiederholen, und dabei entweder die organische Substanz noch inniger mit dem Kupferoxyde zu mengen, oder die Länge der Schicht des metallischen Kupfers zu vermehren.

Bemerkt man nicht in der ersten oder zweiten Röhre die Gegenwart des Stickstoffoxydgases durch Erzeugung

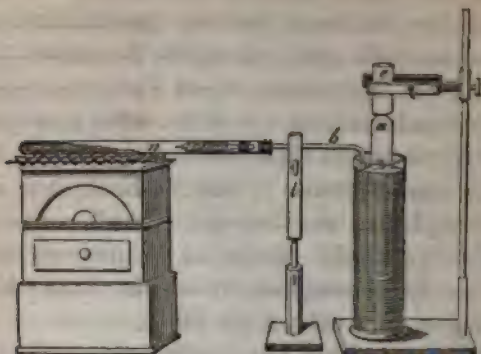
rother Nebel bei Hinzubringung von atmosphärischer Luft, so bestimmt man in den folgenden das relative Verhältniß des Stickstoff- und des Kohlensäuregases, indem man eine nach der andern so tief in's Quecksilber taucht, daß dasselbe innerhalb und außerhalb derselben im Gleichgewichte steht, und sodann durch Kalihydrat das Kohlensäuregas absorbiren läßt (S. 506.). Das zurückbleibende Gas ist reines Stickstoffgas, dessen Volum man bestimmt, nachdem man es, wenn es durch's Kalihydrat auch den Wasserdampf, den das Gemenge enthielt, verloren haben sollte, feucht gemacht. Besser ist es indessen, das Gasgemenge vor der Absorption, vermittelt Kalihydrat, durch Chlorcalcium zu trocknen (S. 665.).

Weißt man durch eine Verbrennung auf die gewöhnliche Art die ganze Menge des Kohlensäuregases oder der Kohle in der Substanz, so ist es leicht, auch den procentischen Gehalt des Stickstoffs in derselben zu berechnen. Denn ein Volum des erhaltenen Kohlensäuregases entspricht einem Atom Kohle, und ein Volum des Stickstoffgases zwei Atomen oder einem Doppelatom Stickstoff. Hat man z. B. ein Volum Kohlensäuregas gegen ein Volum Stickstoffgas erhalten, so hat man gegen 76,44 Theile Kohle in der angewandten Substanz 177,04 Theile Stickstoff.

Man sieht, daß es gar nicht nothwendig ist, dann ferner den Stickstoffgehalt quantitativ in der Substanz zu bestimmen. Es ist diese Methode indessen nur ganz sicher, wenn man stickstoffhaltige Körper untersucht, in denen der Stickstoffgehalt nicht zu gering ist, und in welchen er zum Kohlenstoff, nach Liebig, in keinem kleinen Verhältniß ist, als wie 1 : 8.

Zur Bestätigung des gefundenen Resultates kann man bei der Analyse dieser stickstoffreichen organischen Substanzen sich eines Apparates zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs bedienen, den zuerst Gay-Lussac und Liebig angewandt haben.

Die graduirte Röhre *a*, welche das Gasmenge aufnehmen soll, steht in einem gläsernen Gefäße.



Die Leitungsröhre *b*, welche das Gas in die graduirte Glasröhre führen soll, hat zwei parallele senkrechte Arme, von denen der aufsteigende fast die Wölbung der graduirten Glasröhre berührt, wenn diese am niedrigsten steht; der andere Arm befindet sich außerhalb der Glasröhre. Man kann, wenn man die Leitungsröhre biegsam machen will, dieselbe bei *b* entzweischneiden und durch eine Cautschuckröhre verbinden. Nachdem das gläserne Gefäß mit Quecksilber angefüllt und der aufsteigende Arm des Leitungsrohres in die graduirte Glasröhre gebracht worden ist, senkt man diese in das Quecksilber, wobei man die atmosphärische Luft der Glasröhre gleichzeitig durch das Leitungsrohr entweichen, einen Theil derselben indessen in der Glasröhre läßt. Man befestigt die Glasröhre in ihrer neuen Lage, indem man sie zwischen die Backen eines Halters klemmt, der an einem Holzstock höher und niedriger durch eine Schraube gestellt werden kann, oder, wie in vorstehender Figur, durch ein zwischen die Backen des Halters geklemmtes Stück Kork *e*. Das Quecksilber in der graduirten Glasröhre *a* bringt man genau in dieselbe Ebene mit dem

dem

Glase, und bestimmt genau das Volum der in der Röhre befindlichen atmosphärischen Luft. Alsdann man die Verbrennungsröhre *n*, welche das innige Gemenge der zu untersuchenden Substanz mit Kupfer und mit fein zertheiltem metallischen Kupfer enthält, mit dem Leitungsrohre durch einen Kork zusammenklemmt letzteres zwischen die Backen des Halters *l*. Sobald das Gemenge zersetzt wird, drückt das sich entwickelnde Gas das Quecksilber in der graduirten Glasröhre *a* nieder; man muß dann gleichzeitig den Arm des Halters in demselben Verhältniß höher schrauben. Wenn die Zerlegung beendigt ist, nimmt man das Feuer fort, bringt nach vollständigem Erkalten das Quecksilber innerhalb der Glasröhre *a* mit dem außerhalb derselben liegenden Quecksilber in eine Ebene. Es ist klar, daß das Gasvolum, welches während der Operation in die graduirte Glasröhre getreten ist, genau die ganze Menge der Gase anzeigt, die sich durch die Zersetzung erzeugt haben. Da man nun aus andern Versuche wissen kann, wie viel die angegebene Menge der Substanz Kohlensäure dem Gewichte *w* gegeben haben würde, und man leicht nach den Tabellen das Volum desselben in Cubikcentimetern berechnen kann, so ergibt sich leicht das Volum oder Gewicht des durch die Verbrennung erzeugten Stickstoffgases.

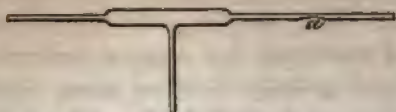
Man muß hierbei die Röhre *n* mit sehr vieler Vorsicht erkalten lassen, damit sie nicht während des Erkaltspringts, wodurch man natürlich kein Resultat erhält.

Gay-Lussac und Liebig stellten ferner die Röhre *b* mit Chlorcalcium, die zur Ansammlung des Wassers dient, so ein, daß dieselbe gewogen worden, in die Röhre, in welcher das Gemenge liegt. Die Röhre mit Chlorcalcium paßt genau in diese Röhre, und ist an dem gegen das Gemenge abgewinkelten Ende in eine nicht zu feine Spitze ausgezogen worden. Sie verschlossen nun die Röhre mit dem Gemenge mit einem Korke, durch welchen die Leitungsröhre

luftdicht hindurch geht. Das unbedeckte Rohr wird dann auf einen Rost von Eisendraht gelegt, der von einem Ofen getragen wird, dessen Aschenloch und Thür geschlossen sind: man bringt es darauf durch rothglühende Kohlen zum Glühen. — Statt dieses Ofens kann man sich besser eines solchen bedienen, wie er zu den gewöhnlichen Verbrennungen dient, und wie er, S. 701 abgebildet ist. Es ist indessen schwer, in demselben die Hitze so zu mäßigen, daß das Glas der Verbrennungsröhre nicht weich wird und beim Erkalten springt, wiewohl unter den Rost des kleinen Ofens nicht ein Eisenblech oder Steine gelegt werden, um die Hitze zu mildern.

Die Menge der Substanz, welche man in diesem Apparat zur Analyse anwenden kann, muß sich nach dem Inhalte der Glasröhre *a* richten. Man muß für ungefähr jede 0,1 Grm. Stickstoff, die man in der Substanz vermuthet, 80 Cubikcentimeter, und für jede 0,1 Grm. Kohlen in derselben 190 Cubikcentimeter Raum rechnen.

Bei Substanzen, welche sehr wenig Stickstoff enthalten, wie dies bei den organischen Salzbasen der Fall ist, kann die ganze Menge des Stickstoffs durch folgenden Apparat, von Liebig, bestimmt werden. Man wählt eine Verbrennungsröhre von 24 Zoll Länge, welche nicht in eine Spitze ausgezogen, sondern auf gewöhnliche Weise geschmolzen ist. In diese bringt man eine Schicht von 6 Zoll Länge von kohlensaurem Kupferoxyd, über welche man eine Lage von 2 Zoll Länge von reinem Kupferoxyd schichtet, worauf man das innige Gemenge der organischen Substanz mit vielem Kupferoxyd schüttet; folgt sodann wiederum eine Lage von reinem Kupferoxyd und zuletzt eine Schicht von metallischen Kupferspähen. Die Verbrennungsröhre wird mit einer dreischenklichen Röhre, vermittelst eines Korkes, verbunden, und der Kork mit geschmolzenem Siegelack überzogen. Der mittlere Schenkel dieser Röhre steht mit der oben, S. 702, beschriebenen Handluftpumpe *B* in Verbindung; der



...e wird, vermittelt einer Cautschuckröhre, mit einer
gen, rechtwinklicht gebogenen Glasröhre verbunden,
en einer Schenkel *A* 30 Zoll lang sein muß, und in eine
anne *D* mit Quecksilber mündet. Die dreischenkliche



...hre ist bei *a* etwas ausgezogen. Man zieht nun durch
e Luftpumpe so viel Luft aus dem Apparate wie mög-
h, so daß das Quecksilber in der Röhre *A* beinahe bis
den gewöhnlichen Barometerstand steigt. Bleibt der
and desselben nicht unverändert, so schließt irgend eine
e Verbindungen nicht vollkommen.

Man fängt darauf an den hintersten Theil der Ver-
ennungsröhre, wo das kohlensaure Kupferoxyd liegt,
wach zu erhitzen, und schützt, vermittelt eines Schir-
s *n*, das Gemenge gegen die Einwirkung strahlender
ärme. Es wird dadurch sogleich Kohlensäuregas ent-

wickelt, wodurch das Quecksilber in der Röhre *A* fällt: das Gas fängt dann an aus derselben zu treten. Man macht darauf wiederum den Apparat luftleer, fängt wiederum an durch gelindes Erhitzen etwas Kohlensäuregas zu entwickeln, und wiederholt dies 4 bis 5 Mal, oder so lange, bis das Gas, welches aus der Röhre *A* in eine mit Kalialösung gefüllte Glasröhre tritt, gänzlich verschwindet. Dann ist vollständig alle atmosphärische Luft aus dem Apparate entfernt. Man schmilzt darauf den bei *a* ausgezogenen Theil der dreischenkligen Röhre mit einer Spirituslampe ab, und entfernt das Stück *C* mit der Luftpumpe *B*. Dann bringt man eine graduirte Glas-



röhre *E* an die Mündung der Röhre *A* mittelst des Halters *F*. Die Glasröhre *E*, von ungefähr 100 Cubikcentimeter Inhalt, ist halb mit concentrirter Kalilösung, halb mit Quecksilber gefüllt. Man fängt hierauf die Verbrennung der organischen Substanz an; die sich dadurch entwickelnden Gasarten, aus Kohlensäure- und Stickstoffgas bestehend, sammeln sich in der Glasröhre *E*, in welcher ersteres Gas so gleich von der Kalilösung ab-

sorbirt wird, so daß also reines Stickstoffgas übrig bleibt.

Wenn das Gemenge der Substanz mit dem Kupferoxyde vollständig nach und nach durchgeglüht ist, während das vordere Ende, besonders das metallische Kupfer, glühend erhalten wurde, so muß man noch in dem hinteren Ende der Verbrennungsröhre so viel kohlensaures Kupferoxyd unzersetzt erhalten haben, daß man durch das daraus entwickelte Kohlensäuregas alles Gasgemenge

Stickstoff- und Kohlensäuregas aus dem Apparate vollständig in die Röhre *E* treiben kann.

Wenn in dieser Röhre *E* keine Absorption mehr genommen werden kann, wird dieselbe mit einer Scheibe geschlossen und in ein Gefäß oder in eineanne mit Wasser getragen, das dann die Stelle des Quecksilbers und der Kalilauge in der Röhre vertritt. Man bestimmt nun die Menge und das Volum des feuchten Stickstoffgases über Wasser, und daraus den procentischen Gehalt des Stickstoffs.

Die Methode, die atmosphärische Luft durch Entziehung von Kohlensäuregas aus einem kohlen-sauren Salz auszutreiben, rührt von Dumas her (Poggendorff's Annalen, Bd. XXIX. S. 92.). — Man sollte leicht glauben, daß man bei diesen Versuchen die Luftpumpe ganz entbehren könne, weil durch die Entziehung des Kohlensäuregases vor der Verbrennung organischer Substanz die atmosphärische Luft aus dem Apparate entfernt würde. Dies ist indessen nicht der Fall, und man würde bei kleinen Mengen von Stickstoff in der Substanz ein ziemlich bedeutend unrichtiges Resultat ohne Anwendung der Luftpumpe erhalten.

Wenn man eine stickstofffreie organische Substanz, welche entweder eine entschiedene Säure ist, oder, wie eine saure Substanz, sich mit Basen verbinden kann, mit Ammoniak zu einer salzartigen Verbindung verbindet, und diesem ammoniakalischen Salze die relative Menge der Kohlen- und des Stickstoffs auf die Weise bestimmt, wie in §. 718. gezeigt worden ist, so müssen die Volume des Kohlen- und Stickstoffgases in einem bestimmten einfachen Verhältnisse stehen, wodurch eine gute Bestimmung des Kohlengehaltes erhalten wird, welchen man bei einer andern Analyse gefunden hat.

Die Untersuchung aller organischen Substanzen, die Wasserstoff, Kohle, Sauerstoff, und bisweilen auch

noch aus Stickstoff bestehen, auf die Weise, wie es im Vorhergehenden gezeigt worden ist, hat dann nur Werth, wenn der zur Untersuchung angewandte Körper vollkommen rein und frei von fremden Stoffen ist. Diese Bedingungen sind aber in manchen Fällen sehr schwer zu erfüllen, besonders wenn die Substanz nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden kann. Ist die Substanz von der Art, daß sie mit Basen salzartige Verbindungen hervorbringen kann, so kann man leicht das Atomengewicht derselben berechnen, wenn man die Substanz mit einer Base zu einer neutralen salzartigen Verbindung verbindet, und in dieser dann die Menge der Base bestimmt. Ist das dargestellte neutrale Salz frei von Krystallisationswasser, so findet man die Menge der organischen Substanz durch den Verlust, und durch Vergleichung des bekannten Atomengewichts der Base findet man leicht das der organischen Substanz.

Früher pflegte man die organische Substanz gewöhnlich an Bleioxyd zu binden, weil in sehr vielen Fällen dieses Oxyd mit sehr vielen organischen sauren Substanzen wasserfreie Salze bildet, und in diesen die Menge des Bleioxyds sehr leicht zu bestimmen ist. Der einzige Nachtheil, den die Wahl dieses Oxydes mit sich bringt, ist der, daß dasselbe mit den meisten Säuren mehrfache Verbindungen eingeht; man kann daher in manchen Fällen nicht wissen, welche von diesen die neutrale Verbindung ist, und erhält diese oft gemengt oder verunreinigt mit basischen Verbindungen. Diesen Nachtheil hat das Silberoxyd und andere Basen weniger, deren Salze ebenfalls leicht zu untersuchen sind, und welche jetzt allgemeiner zu diesen Versuchen angewendet werden.

Die Untersuchung des Bleioxydsalzes geschieht, nach Berzelius, auf folgende Weise: Das Salz wird bei 100° C. in einem Luftstrome, welcher durch eine lange, mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllte Röhre geht, und

ise, wie es S. 604. gezeigt wurde, getrocknet; dar-
 t man es bis zur gewöhnlichen Temperatur der
 kalten, während man fortfährt, denselben Luftstrom
 zu leiten. Man wägt dann eine Quantität auf ei-
 rirten Uhrglase, welches indessen durch die Einwir-
 er Hitze nicht springen darf, oder besser in einem
 leichten Porcellantiegel, ab. Sie wird sodann über
 amme einer Weingeistlampe erhitzt, und zwar so,
 as Bleioxydsalz in einem Punkte am Rande zu
 n anfängt, worauf dann die Hitze vermindert wird,
 die Verbrennung von der angezündeten Stelle lang-
 ortschreitet. Ohne diese Vorsichtsmaafsregel nimmt
 tze bei der Verbrennung des Salzes leicht so zu,
 ie Masse lebhaft glühend wird und etwas Blei ver-
 . Nach beendeter Verbrennung läßt man die Masse,
 keine unverbrannte Kohle zurückbleibt, bis zum an-
 den Glühen erhitzen; man läßt sie darauf erkalten
 äßt sie. Der geglühte Rückstand ist ein Gemenge
 lei mit Bleioxyd. Wenn man die Masse mit ver-
 r Essigsäure übergießt, so löst sich zuerst das Blei-
 ind dann, wenn mehr Essigsäure hinzukommt, backt
 ilverförmige Metall zu einer zusammenhängenden
 zusammen. Man wäscht diese gut mit Wasser ab,
 s man vorsichtig abgießt, was leicht, wegen der
 Schwere des metallischen Bleies, geschehen kann,
 et es im Wasserbade oder im Stubenofen, und wägt
 ür 100 Theile vom reducirten Blei werden zu dem
 ten Rückstande 7,725 Theile Sauerstoff addirt, wo-
 man die ganze Menge des Bleioxyds erfährt, das
 ze enthalten ist. Der Gewichtsverlust besteht bei
 freien Salzen in organischer Substanz. Dieser Ver-
 der nur mit kleinen Mengen angestellt zu werden
 t, und der einige Male wiederholt werden kann,
 bei einiger Vorsicht ein weit genaueres Resultat,
 nn man auf irgend eine andere Weise die Menge

des Bleioxyds in der Verbindung bestimmen wollte, und hat den grofsen Vorzug vor allen übrigen, in sehr kurzer Zeit vollendet zu sein.

Brunner hat gefunden (Poggendorff's Annalen, Bd. XXVI. S. 507.), dafs man die Menge des Bleioxyds noch leichter und sicherer erhält, wenn man die zu verbrennende Verbindung auf dem Uhrglase selbst oder im Porcellantiegel mit ihrem 2- bis 3fachen Volum mäfsig feinen, mit Chlorwasserstoffsäure ausgezogenen, vom Staube durch Schlämmen mit Wasser gereinigten und wieder getrockneten Quarzsandes mengt, dieses Gemenge auf dem Uhrglase oder dem Porcellantiegel genau tarirt, und es hierauf, unter Umrühren mit einer flachgedrückten Thermometerröhre, auf der Weingeistlampe so lange röstet, bis alles in ein rein gelbes Pulver verwandelt ist, und beim Umrühren sich keine Fünkchen mehr erzeugen. Die nach dem Erkalten der Schale sich zeigende Gewichtsabnahme giebt unmittelbar die in der Verbindung enthaltene Menge der organischen Substanz an. Durch das Mergen des organischen Körpers mit Quarzpulver wird nämlich die Verbrennung langsamer und gleichförmiger bewirkt. Die Masse kommt nie in heftiges Glühen, backt nicht zusammen, bläht sich nicht auf, und durch die vielen Zwischenräume, so wie durch das Umrühren des Gemenges, wird die Luft jedem Theilchen zugeführt, so dafs die Verbrennung leicht und vollständig geschieht. Um sich davon zu überzeugen, zieht man den Rückstand mit Essigsäure aus, und entfernt das essigsaure Bleioxyd vollständig durch Waschen mit Wasser. Uebergiefst man hierauf den Quarz mit Salpetersäure, so wird diese bei gehörig ausgeführter Verbrennung keine wägbare Menge von Blei aufnehmen.

Ist die organische Substanz flüchtig, oder wird sie durch Schwefelsäure leicht in flüchtige Verbindungen zerlegt, so kann das Bleioxydsalz leicht auf die Weise untersucht werden, dafs man es mit Schwefelsäure behan-

das erhaltene schwefelsaure Bleioxyd glüht, und aus dem Bleioxydgehalt berechnet.

Setzt man die organische Substanz an Silberoxyd gegen, so ist die Analyse des Silberoxydsalzes noch einfacher, indem man nur eine gewogene Menge desselben in einem Uhrglase, oder besser in einem kleinen Porzellengefäße, vorsichtig auf die oben angeführte Weise bis zum anfängenden Glühen erhitzt, worauf reines metallisches Silber zurückbleibt. — Hierbei ist indessen zu beachten, daß manche Silberoxydsalze von organischen Säuren beim Erhitzen verpuffen. Bei diesen muß das Silberoxyd in Chlorsilber verwandelt werden.

Man muß nie eine organische saure Substanz an ein festes Alkali, oder selbst auch an eine alkalische Erde binden, und dieses Salz zur Verbrennung mit Silberoxyd bestimmen, wenn es auch im krystallisirten Zustande erhalten werden kann. Die durch's Verbrennen entwickelte Kohlensäure verbindet sich zum Theil mit dem Alkali oder der Erde, aber aus dieser kohlensauren feuerfesten Verbindung wird durch langes anhaltendes Erhitzen mit der großen Menge von überschüssigem Silberoxyd ein Theil, aber nicht alle Kohlensäure ausgepresst. Man erhält daher den Kohlegehalt unrichtig.

Nachdem man das Atomengewicht der Substanz auf irgend eine Weise bestimmt hat, verbrennt man sie mittelst Silberoxyds entweder allein, oder, was eben so gut oder besser ist, in ihrer Verbindung mit einer Base, am besten mit Bleioxyd oder Silberoxyd, und bestimmt die Menge des Wasserstoffs und der Kohle, so wie durch den Gewichtsverlust die Menge des Sauerstoffs. Man kann nun sehen, ob dieser Sauerstoffgehalt der organischen Substanz ein Multiplum mit einer ganzen Zahl von dem durch den früheren Versuch gefundenen Sauerstoffgehalte der Base ist; wenigstens muß dieser von einem Theile des Sauerstoffgehaltes in der Base nur sehr wenig abweichen. Denn wie bei den Salzen, wel-

che die unorganischen Säuren mit den Basen bilden, der Sauerstoff der erstern von dem der letzteren ein Vielfaches einer ganzen Zahl sein muß, eben so muß dieses auch bei den Verbindungen organischer Substanzen mit Basen der Fall sein. Wenn dies nicht statt findet, so sind entweder Fehler bei der Analyse vorgefallen, oder die zur Untersuchung angewandte Substanz war nicht rein. — Die Anzahl der Atome von Wasserstoff, Kohle und Sauerstoff in der zur Untersuchung angewandten Substanz, kann man nun leicht berechnen. Die Sauerstoffatome in der Substanz ergeben sich aus der Vergleichung des Sauerstoffs in derselben mit dem der Base, mit welcher sie eine neutrale Verbindung bildet. Ist in letzterer 1 Atom Sauerstoff, so sind in der organischen Substanz so viel Mal mehr Atome Sauerstoff enthalten, als der Sauerstoffgehalt der organischen Substanz ein Vielfaches ist von dem der Base. Aus der Anzahl der Atome Sauerstoff ergibt sich dann die Zahl der Atome des Wasserstoffs und der Kohle, so wie des Stickstoffs, wenn auch dieser zugegen war, durch Vergleichung der Atomengewichte dieser Elemente mit denen des Sauerstoffs.

Durch ein Beispiel kann dies erörtert werden. Berzelius fand (Poggendorff's Annal., Bd. XIX. S. 305.) bei seiner Untersuchung der Weinsteinsäure, daß dieselbe mit Bleioxyd ein wasserfreies Salz giebt, das nach der Untersuchung im Hundert aus 62,7431 Bleioxyd und 37,2569 Weinsteinsäure besteht. Da das Atomengewicht des Bleioxyds 1394,5 ist, so ergibt sich das der Weinsteinsäure aus der Proportion $62,7431 : 37,2569 = 1394,5 : 828,05$. Es wurde ferner 1 Gramm des weinsteinsäuren Bleioxyds, welcher also 0,372569 Grm. Weinsteinsäure enthält, mit Kupferoxyd verbrannt und dadurch 0,101 Grm. Wasser und 0,4975 Grm. Kohlensäure erhalten. Diese aber enthalten 0,01122 Grm. Wasserstoff und 0,13756 Grm. Kohlen- der Sauerstoff in dieser Menge Weinsteinsäure, der sich aus dem Verluste ergibt, beträgt also 0,22379 Grm. Der

Sauerstoff in 0,627431 Grm. Bleioxyd ist aber 0,04498 Grammen; der der Säure also ein Multiplum von 5 von dem der Base. Enthält aber die Säure 5 Atome Sauerstoff, so enthält sie, durch die Vergleichung des Atomengewichts desselben mit dem der Kohle und des Wasserstoffs, 4 Atome Wasserstoff und 4 Atome Kohle. Das Atomengewicht einer Substanz aber, welche aus 5 Atomen Sauerstoff, 4 Atomen Wasserstoff und 4 Atomen Kohle besteht, ist 830,707, was mit dem Atomengewichte, das aus der Analyse des weinsteinsäuren Bleioxyds berechnet wurde, beinahe übereinstimmt.

Ist die organische Substanz basischer Natur, und bildet sie mit unorganischen Säuren krystallisirte Salze, so bestimmt man das Atomengewicht der Substanz auf ähnliche Weise, wie bei sauren organischen Substanzen. Wählt man das schwefelsaure Salz, und ist dasselbe auflöslich, so kann man durch die Auflösung eines Baryterdesalzes die Schwefelsäure genau bestimmen, und das Atomengewicht der organischen Base berechnen, nachdem man sich überzeugt hat, ob und wie viel Krystallisationswasser im Salze enthalten war.

Die Sättigungscapacität der organischen Basen bestimmt man indessen noch auf eine andere Weise. Ueber eine gewogene gut getrocknete Menge derselben leitet man gut getrocknetes Chlorwasserstoffgas. Sie verbindet sich mit demselben leicht und unter Erwärmung. Man lässt darauf, um alle überschüssige Chlorwasserstoffsäure zu entfernen, einen Strom von trockener atmosphärischer Luft so lange darüber strömen (wobei man sich des Apparates, der S. 604. abgebildet ist, bedienen kann), bis das Gewicht der Substanz sich nicht mehr ändert. Die Gewichtszunahme besteht in aufgenommener Chlorwasserstoffsäure. Oft indessen entweicht hierbei eine gewisse Menge Wasser aus der Base, in welchem Falle man das Salz in Wasser auflösen und den Chlorwasserstoffgehalt als Chlorsilber bestimmen muss.

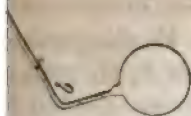
Bei den indifferenten organischen Substanzen, welche keine salzartige Verbindungen mit Basen oder Säuren bilden, kann man weit schwieriger die Richtigkeit der Analyse beurtheilen. Bei diesen muß man sich damit begnügen, zu untersuchen, ob das gefundene Verhältniß der Bestandtheile ganzen Atomenzahlen von Kohle, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff entspricht, was indessen mit sehr kleinen Abweichungen bei solchen Substanzen, die aus sehr vielen Atomen dieser einfachen Stoffe zusammengesetzt sind, sehr oft der Fall sein kann, wenn auch die Analyse nicht ganz richtig ist. — Sind indessen die Substanzen flüchtig, so ist die Bestimmung des specifischen Gewichts des Dampfes der flüchtigen Substanz ein vortreffliches Mittel, um die Richtigkeit der Analyse zu beurtheilen.

Man bedient sich hierzu am besten der Methode und des Apparates, welche wesentlich Dumas schon vor längerer Zeit angegeben hat (Poggendorff's Ann., Bd. IX. S. 295.). Der Apparat ist sehr einfach, so wie das Verfahren selbst.

Dieses Verfahren besteht darin, daß man ein passendes Gefäß, am besten eine Glaskugel mit einem engen Halse, wägt, darauf in dieses Gefäß von dem flüchtigen Körper hineinthut, von dessen Dampf das specifische Gewicht bestimmt werden soll, dann das Gefäß einige Zeit hindurch, ungefähr 30° C., über den Siedpunkt des flüchtigen Körpers erhitzt, worauf man die Spitze des Halses mit der Löthrohrflamme zuschmilzt, während man genau die erhöhte Temperatur beobachtet, welche das Gefäß beim Erhitzen angenommen hat. Man wägt darauf das Gefäß wiederum, und bestimmt endlich den Rauminhalt des Gefäßes, wenn dies nicht schon gleich im Anfange des Versuches geschehen ist.

Man nimmt hierzu eine in der Glashütte geblasene Glaskugel von ungefähr 3 bis 400 Cubikcentimeter Rauminhalt, und löthet an diese eine enge, 8 bis 10 Zoll lange

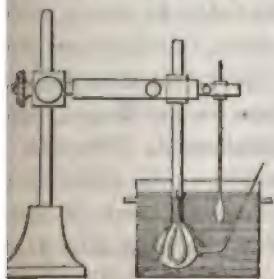
röhre *a* an, welche ungefähr einen Durchmesser von
 1 bis $1\frac{1}{2}$ Linien hat, biegt dieselbe
 bei *b*, nachdem man vorher das
 Ende derselben in eine feine Spitze
 ausgezogen hat. Die Kugel muß
 inwendig vollkommen trocken und
 rein sein; sie wird darauf sorgfäl-
 tig gewogen; man bemerkt dabei



Barometer- und Thermometerstand der atmosphäri-
 schen Luft.

Man muß nun die organische flüchtige Substanz in
 die Kugel bringen. Dies ist sehr leicht, wenn diese eine
 Flüssigkeit ist. Man erwärmt die Kugel sehr gelinde, und
 taucht die offene Spitze in die Flüssigkeit, wodurch durch's
 Erhitzen der Kugel eine gewisse Menge derselben in diese
 eintritt. Es ist nicht nöthig, diese Menge genau zu
 nehmen; man muß nur überzeugt sein, daß weit mehr
 vorhanden ist, als nöthig wäre, damit der Dampf
 die Flüssigkeit den Raum der Kugel ganz erfülle. Un-
 gefähr 5 bis 6 Grammen der Substanz sind in den meisten
 Fällen hinreichend, wenn nicht der Dampf derselben ein
 großes specifisches Gewicht hat.

Ist die organische Substanz fest, so muß sie bei ge-
 wöhnlicher Hitze geschmolzen werden, während man die Spitze
 der erwärmten Glaskugel in dieselbe taucht. Auch muß
 während dessen der Hals warm erhalten werden, damit
 die Substanz bis in die Kugel gelangen kann.



Ist die Substanz weit flüch-
 tiger als Wasser, so erwärmt
 man die Glaskugel durch ein
 Wasserbad. Man befestigt
 sie zu dem Ende in demsel-
 ben auf die Weise, wie es bei-
 stehender Holzschnitt zeigt.
 Man setzt ein genaues Ther-
 mometer in das Wasserbad.

Wenn die Temperatur des die Kugel umgebenden Wassers den Siedpunkt der organischen Substanz erreicht hat, so entwickelt sich aus der offenen Spitze ein Strom von Dampf desselben. Man läßt die Temperatur des Wassers ungefähr 30° höher steigen, als der Siedpunkt der Substanz ist. Bemerkt man in der Spitze und dem kleinen Theile der Glasröhre, welche aus dem Wasser hervorragt, Tropfen der Substanz, welche sich aus dem Dampfe derselben verdichtet haben, so müssen diese durch glühende Kohlen, die man außerhalb dieses Theils der Röhre hält, entfernt werden. Bemerkt man keinen Dampf mehr, der aus der Spitze entweicht, was man unter andern auch daran sehen kann, daß eine Flamme, in die Nähe der Spitze gebracht, sich nicht bewegt, so schmilzt man schnell die Spitze der Glasröhre durch eine Löthrohrflamme zu, während man zugleich genau den Stand des Thermometers beobachtet, das im Wasserbade steht. Man nimmt darauf sogleich die Kugel aus dem Bade, trocknet sie von aufsem sehr gut, und wägt sie nach dem vollständigen Erkalten sehr genau, wobei man sieht, ob der Barometer- und Thermometerstand der Luft derselbe ist, wie beim Abwägen der leeren Kugel.

Durch den entwichenen Dampf der überschüssig angewandten flüchtigen Substanz ist die atmosphärische Luft aus der Glaskugel ausgetrieben worden, doch in den meisten Fällen nicht ganz vollständig. Um nun zu wissen, wie viel davon an Volum noch vorhanden war, und wie viel das Volum des Dampfes der Substanz betrug, taucht man die Röhre der Glaskugel unter Quecksilber, macht einen Feilstrich an der Spitze, und bricht dieselbe unter Quecksilber ab. Der leere Raum in der Kugel, durch die Verdichtung des Dampfes entstanden, füllt sich mit Quecksilber. Man benetzt von aufsem die Glaskugel an der Stelle, wo sich noch Luftblasen innerhalb derselben zeigen, mit Aether, damit sich möglichst aller Dampf der Substanz verdichte. Den nicht durch Quecksilber

erfüllten Raum der Kugel füllt man genau mit Wasser, dessen Volum man in einer kleinen graduirten Röhre genau gemessen hat. Man erfährt dadurch das Volum der atmosphärischen Luft, welche durch den Dampf der Substanz nicht ausgetrieben worden ist. Man gießt darauf das Quecksilber der Kugel in eine größere graduirte Röhre aus, und bestimmt durch das Volum desselben das Volum des Dampfes der Substanz.

Das Volum der rückständigen atmosphärischen Luft beträgt gewöhnlich 1 bis 3 Cubikcentimeter. Manchmal ist sogar nichts davon vorhanden, und der Raum der Glaskugel wird ganz von dem Quecksilber ausgefüllt. Bisweilen indessen kann das Volum an rückständiger atmosphärischer Luft ziemlich beträchtlich sein, besonders wenn die Erhitzung des Kolbens zu lange gewährt, und dieselbe nicht immer gleichmäfsig gewesen ist.

Ist die organische Substanz schwerer flüchtig als Wasser, so nimmt man statt des Wasserbades das Bad einer Flüssigkeit, welche einen höheren Siedpunkt hat. Für Substanzen, deren Siedpunkt zwischen 100 und 200° C. liegt, paßt am besten ein Bad von Chlorzink, das Soltau vorgeschlagen hat. Dies hat nämlich die Eigenschaft, beim starken und lange dauernden Erhitzen nichts Festes abzusetzen, denn nachdem die concentrirte Chlorzinkauflösung ihr Wasser durch's Erhitzen verloren hat, fängt sie bei stärkerer Hitze nach und nach an sich zu verflüchtigen, ohne zu erstarren.

Es läßt sich aus den gefundenen Resultaten das specifische Gewicht des Dampfes berechnen, am einfachsten vermittelt Logarithmen, und zwar nach einer Regel, die in den folgenden Formeln ausgesprochen ist, bei welcher auf alle Umstände Rücksicht genommen ist:

$$\text{Log. } V - \text{Log. } (V - v) - \text{Log. } (1 + \delta(t' - t)) + \text{Log. } (1 + \lambda t') \\ - \text{Log. } (1 + \lambda t) = \text{Log. } A$$

$$\text{Log. } A + \text{Log. } P - \text{Log. } V - \text{Log. } s = \text{Log. } B$$

$$\text{Specifisches Gewicht} = A + B.$$

Die Buchstaben in diesen Formeln haben folgende Bedeutung:

t' = die hohe Temperatur, bei der das Gefäß zugeschmolzen worden ist.

t = die gewöhnliche Temperatur, bei der die Wägungen vorgenommen worden; beide Temperaturen in Centesimalgraden ausgedrückt.

V = Volum des Gefäßes bei der Temperatur t , in Cubikcentimetern ausgedrückt.

$V - v$ = Volum des luftfreien Dampfs bei der Temperatur t , ebenfalls in Cubikcentimetern (v ist das Volum der dem Dampfe beigemengten atmosphärischen Luft).

δ = der Ausdehnungscoefficient des Glases, oder die Gröfse, um welche eine Glasmasse, die bei 0° das Volumen Eins (z. B. 1 Cubikcentimeter) einnimmt, für jeden Centesimalgrad im Volumen zunimmt.

λ = dieselbe Gröfse für die Luft, und überhaupt für alle Gase; nach Rudberg's neuer Bestimmung (Poggendorff's Annalen, Bd. XLI. S. 271.) = 0,00365.

$1 + \lambda t'$ = also das Volum einer Luftmasse bei der Temperatur t' , deren Volum bei $0^\circ = 1$.

$1 + \lambda t$ = eben so das Volum einer Luftmasse bei der Temperatur t , deren Volum bei $0^\circ = 1$.

$1 + \delta(t' - t)$ = das Volum einer Glasmasse bei der Temperatur t' , deren Volum bei $t^\circ = 1$, oder was ziemlich dasselbe ist, bei $0^\circ = 1$ wäre.

P = der Gewichtsüberschufs des dampfvollen über den luftvollen Ballon, in Grammen.

s = Gewicht eines Cubikcentimeters atmosphärischer Luft bei der gewöhnlichen Temperatur t , und bei dem während des Versuchs

suches stattfindenden Barometerstand b ,
ebenfalls in Grammen.

Die Herleitung der obigen Formeln findet man in
Lindendorff's Annalen, Bd. XLI. S. 449., näher aus-
erläutert, weshalb hier nur darauf hingewiesen
wird, dass die practische Anwendung derselben wird folgen-
des Beispiel erläutern, bei welchem die rückständige at-
mosphärische Luft beträchtlich ist.

Gesetzt es seien die Resultate eines Versuches fol-
gende:

$$V = 272,00 \text{ Cubikc. } t' = 198^{\circ},7 \text{ C.}$$

$$v = 20,85 \quad t = 21,2$$

$$V - v = 251,15 \quad t' - t = 177,5$$

$$p = 0,541 \text{ Grm. } b = 756,8 \text{ Millimeter bei } 0^{\circ}.$$

Dann ist die Rechnung:

$$\text{Log. } V = 2,43457$$

$$\text{Log. } (V - v) = 2,39993$$

$$\hline 0,03464$$

$$\text{Log. } (1 + \delta (t' - t)) = 0,00208$$

$$\hline 0,03256$$

$$\text{Log. } (1 + \lambda t') = 0,23685$$

$$\hline 0,26941$$

$$\text{Log. } (1 + \lambda t) = 0,03236$$

$$\hline 0,23705 \dots \text{Zahl } 1,726$$

$$\text{Log. } P = 0,73320 - 1$$

$$\hline 0,97025 - 1$$

$$\text{Log. } V = 2,43457$$

$$\hline 0,53568 - 3$$

$$\text{Log. } s = 0,07934 - 3$$

$$\hline 0,45634 \dots \text{Zahl } 2,860$$

$$\text{Specifisches Gewicht} = 4,586$$

Um das Gewicht eines Cubikcentimeters von dem
selben bei 0° und bei dem Barometerstand 760mm,00
zu erhalten, addirt man zum Logarithmen des oben
gefundenen specifischen Gewichts den Logarithmen vom

Taf. I. Ausdehnung der Gase für hunderttheilige Grade.

$$\lambda = 0,00365.$$

t	Log. (1+ λ t)	Untersch.	t	Log. (1+ λ t)	Untersch.
0	0,00000		30	0,04513	143
1	0,00158	158	31	0,04655	143
2	0,00316	158	32	0,04798	143
3	0,00473	157	33	0,04939	141
4	0,00629	156	34	0,05080	141
5	0,00785	156	35	0,05222	142
6	0,00941	156	36	0,05362	140
7	0,01096	155	37	0,05502	140
8	0,01250	154	38	0,05641	139
9	0,01404	154	39	0,05780	139
10	0,01557	153	40	0,05918	138
11	0,01710	153	41	0,06056	138
12	0,01862	152	42	0,06194	138
13	0,02013	151	43	0,06331	137
14	0,02164	151	44	0,06468	137
15	0,02315	151	45	0,06605	137
16	0,02465	150	46	0,06741	136
17	0,02615	150	47	0,06876	135
18	0,02764	149	48	0,07011	135
19	0,02912	148	49	0,07146	135
20	0,03060	148	50	0,07280	134
21	0,03207	147	51	0,07414	134
22	0,03354	147	52	0,07547	133
23	0,03501	147	53	0,07680	133
24	0,03647	146	54	0,07813	133
25	0,03792	145	55	0,07945	132
26	0,03937	145	56	0,08077	132
27	0,04082	145	57	0,08209	132
28	0,04226	144	58	0,08340	131
29	0,04370	144	59	0,08470	130

Ausdehnung der Gase.

	Log. $(1 + \lambda t)$	Untersch.	t.	Log. $(1 + \lambda t)$	Unterschied.
	0,08600	130	90	0,12336	119
	0,08730	130	91	0,12455	119
	0,08860	130	92	0,12574	119
	0,08989	129	93	0,12693	119
	0,09117	128	94	0,12811	118
	0,09246	129	95	0,12929	118
	0,09374	128	96	0,13046	117
	0,09501	127	97	0,13163	117
	0,09628	127	98	0,13280	117
	0,09755	127	99	0,13397	117
	0,09882	127	100	0,13513	116
	0,10008	126	101	0,13629	116
	0,10133	125	102	0,13745	116
	0,10259	126	103	0,13860	115
	0,10384	125	104	0,13975	115
	0,10508	124	105	0,14090	115
	0,10633	125	106	0,14205	115
	0,10757	124	107	0,14319	114
	0,10880	123	108	0,14433	114
	0,11003	123	109	0,14546	113
	0,11126	123	110	0,14659	113
	0,11249	123	111	0,14772	113
	0,11371	122	112	0,14885	113
	0,11493	122	113	0,14997	112
	0,11614	121	114	0,15109	112
	0,11735	121	115	0,15221	112
	0,11856	121	116	0,15333	112
	0,11977	121	117	0,15444	111
	0,12097	120	118	0,15555	111
	0,12217	120	119	0,15666	111

Ausdehnung der Gase.

t.	Log. (1+ λ t)	Untersch.	t.	Log. (1+ λ t)	Unterschied
120	0,15776	110	150	0,18963	102
121	0,15886	110	151	0,19065	102
122	0,15996	110	152	0,19167	102
123	0,16105	109	153	0,19269	102
124	0,16215	110	154	0,19371	102
125	0,16324	109	155	0,19472	101
126	0,16432	108	156	0,19573	101
127	0,16541	109	157	0,19674	101
128	0,16649	108	158	0,19775	101
129	0,16757	108	159	0,19875	100
130	0,16864	107	160	0,19975	100
131	0,16972	108	161	0,20075	100
132	0,17079	107	162	0,20175	100
133	0,17186	107	163	0,20275	100
134	0,17292	106	164	0,20374	99
135	0,17399	107	165	0,20473	99
136	0,17505	106	166	0,20572	99
137	0,17611	106	167	0,20670	98
138	0,17716	105	168	0,20769	99
139	0,17821	105	169	0,20867	98
140	0,17926	105	170	0,20965	98
141	0,18031	105	171	0,21063	98
142	0,18136	105	172	0,21160	97
143	0,18240	104	173	0,21257	97
144	0,18344	114	174	0,21354	97
145	0,18448	104	175	0,21451	97
146	0,18551	103	176	0,21548	97
147	0,18655	104	177	0,21644	96
148	0,18758	103	178	0,21740	96
149	0,18861	103	179	0,21836	96

Ausdehnung der Gase.

	Log. $(1 + \lambda t)$	Untersch.	t.	Log. $(1 + \lambda t)$	Unterschied.
0	0,21932	96	210	0,24711	89
1	0,22028	96	211	0,24801	90
2	0,22123	95	212	0,24890	89
3	0,22218	95	213	0,24980	90
4	0,22313	95	214	0,25069	89
5	0,22408	95	215	0,25158	89
6	0,22502	94	216	0,25246	88
7	0,22597	95	217	0,25335	89
8	0,22691	94	218	0,25423	88
9	0,22785	94	219	0,25512	89
0	0,22879	94	220	0,25600	88
1	0,22972	93	221	0,25687	87
2	0,23065	93	222	0,25775	88
3	0,23158	93	223	0,25863	88
4	0,23251	93	224	0,25950	87
5	0,23344	93	225	0,26037	87
6	0,23437	93	226	0,26124	87
7	0,23529	92	227	0,26211	87
8	0,23621	92	228	0,26297	86
9	0,23713	92	229	0,26384	87
0	0,23805	92	230	0,26470	86
1	0,23896	91	231	0,26556	86
2	0,23987	91	232	0,26642	86
3	0,24079	92	233	0,26727	85
4	0,24170	91	234	0,26813	86
5	0,24260	90	235	0,26899	86
6	0,24351	91	236	0,26984	85
7	0,24441	90	237	0,27069	85
8	0,24532	91	238	0,27154	85
9	0,24622	90	239	0,27239	85

Ausdehnung der Gase.

t.	Log. (1+ α t)	Untersch.	t.	Log. (1+ α t)	Unterschied.
240	0,27323	84	270	0,29787	80
241	0,27408	85	271	0,29867	80
242	0,27492	84	272	0,29946	79
243	0,27576	84	273	0,30026	80
244	0,27660	84	274	0,30105	79
245	0,27744	84	275	0,30184	79
246	0,27827	83	276	0,30263	79
247	0,27911	84	277	0,30342	79
248	0,27994	83	278	0,30421	79
249	0,28077	83	279	0,30500	79
250	0,28160	83	280	0,30578	78
251	0,28243	83	281	0,30656	78
252	0,28326	83	282	0,30735	79
253	0,28408	82	283	0,30813	78
254	0,28490	82	284	0,30891	78
255	0,28573	83	285	0,30968	77
256	0,28655	82	286	0,31046	78
257	0,28737	82	287	0,31123	77
258	0,28818	81	288	0,31201	78
259	0,28900	82	289	0,31278	77
260	0,28981	81	290	0,31355	77
261	0,29062	81	291	0,31432	77
262	0,29144	82	292	0,31509	77
263	0,29225	81	293	0,31586	77
264	0,29305	80	294	0,31662	76
265	0,29386	81	295	0,31738	76
266	0,29466	80	296	0,31815	77
267	0,29547	81	297	0,31891	76
268	0,29627	80	298	0,31967	76
269	0,29707	80	299	0,32043	76

Taf. II. Ausdehnung des Glases.

$$\delta = \frac{1}{37000}.$$

$t' - t$ C°.	Log. (1 + $\delta(t' - t)$)	Un- tersch.	$t' - t$ C°.	Log. (1 + $\delta(t' - t)$)	Unter- schied.
100°	0,00117		200°	0,00234	12
110	0,00129	12	210	0,00246	12
120	0,00140	11	220	0,00257	11
130	0,00152	12	230	0,00269	12
140	0,00164	12	240	0,00281	12
150	0,00176	12	250	0,00293	12
160	0,00187	11	260	0,00304	11
170	0,00199	12	270	0,00316	12
180	0,00211	12	280	0,00328	12
190	0,00222	11	290	0,00339	11

Taf. III. Gewicht eines Cubikcentimeters
Luft in Grammen = s.

t C°.	Log. s b=760 ^{mm} ,0	Unter- schied.	t C°.	Log. s b=760 ^{mm} ,0	Unter- schied.	t C°.	Log. s b=760 ^{mm} ,0	Unter- schied.
0	0,11363—3		10	0,09807—3	153	20	0,08303—3	148
1	0,11205—3	158	11	0,09654—3	153	21	0,08156—3	147
2	0,11048—3	157	12	0,09502—3	152	22	0,08009—3	147
3	0,10890—3	158	13	0,09350—3	152	23	0,07863—3	146
4	0,10734—3	156	14	0,09199—3	151	24	0,07717—3	146
5	0,10578—3	156	15	0,09048—3	151	25	0,07571—3	146
6	0,10423—3	155	16	0,08898—3	150	26	0,07426—3	145
7	0,10268—3	155	17	0,08749—3	149	27	0,07281—3	145
8	0,10113—3	155	18	0,08600—3	149	28	0,07137—3	144
9	0,09960—3	153	19	0,08451—3	149	29	0,06994—3	143

Taf. IV. Berichtigung zu den Logarithmen Taf. III., wenn b, d. h. der Barometerstand bei der Wägung über oder unter 760 Millimeter ist.

Milli- meter	über 760 ^{mm} ,0 additiv unter 760 ^{mm} ,0 subtraktiv	Milli- meter	über 760 ^{mm} ,0 additiv unter 760 ^{mm} ,0 subtraktiv	Milli- meter	über 760 ^{mm} ,0 additiv unter 760 ^{mm} ,0 subtraktiv
1	0,00057	4	0,00225	7	0,00389
2	0,00114	5	0,00285	8	0,00456
3	0,00171	6	0,00342	9	0,00513

Für die Zehntel und Hundertel vom Millimeter man diese Zahlen respective um eine und um zwei einzustellen rechts.

Vorhin wurde gesagt, daß die Wägung des Daseins einer Substanz eine Prüfung der Richtigkeit einer Bestimmung dieser Substanz abgebe. Wie das möglich sei, aus Folgendem erhellen:

Bekanntlich sind die Atomgewichte der Körper wieder geradezu die specifischen Gewichte des Daseins derselben gegen das zur Einheit angenommene specifische Gewicht des Sauerstoffgases oder einfache Multipla oder Submultipla von ihnen. Wenn man also die Atomgewichte mit 11026, dem specifischen Gewicht des Sauerstoffgases gegen das zur Einheit angenommene der Luft multipliziert, so hat man die specifischen Gewichte derselben Körper gegen dieselbe Einheit entgegengesetzt, oder einfache Multipla oder Submultipla davon. Das gilt von allen Körpern, von einfachen wie von zusammengesetzten. So ist das Atomgewicht des Sauerstoffs 16,00 und das specifische Gewicht des Sauerstoffgases $= 16,00 \times 11026 = 176416$ übereinstimmend mit der Beobachtung zu 176400. Das Atomgewicht

Wassers (Sauerstoff gleich Eins gesetzt) ist 1,1248, und das spezifische Gewicht seines Dampfes wäre hiernach $1248 \times 1,1026 = 1,240$, nahe doppelt so groß, als das durch Versuche gefundene 0,623.

Ob die so berechneten specifischen Gewichte mit den wirklich beobachteten geradezu zusammenfallen, wie im Joddampf, oder erst nach Multiplication oder Division durch eine einfache Zahl, wie beim Wasserdampf, ist sich nur durch Versuche entscheiden. Indefs wissen wir aus den bisherigen Erfahrungen, daß die Zahl, mit welcher das berechnete specifische Gewicht multipliziert oder dividirt werden muß, um es dem beobachteten gleich zu machen, immer eine sehr einfache ganze oder gebrochene Zahl ist. Wenn wir also das specifische Gewicht eines Dampfes geradezu aus dem Atomgewicht ablesen, d. h., wenn die Substanz eine einfache ist, ihr Atomgewicht mit 1,1026 multipliciren, oder, wenn die Substanz eine zusammengesetzte ist, die Atomgewichte der Bestandtheile respective mit der Anzahl der Atome und mit 1,1026 multipliciren und die Producte addiren, so muß das so berechnete specifische Gewicht, verglichen mit dem beobachteten, entweder mit diesem einerlei sein, oder in einem einfachen Verhältnisse zu diesem stehen. Hat es dieses, so können wir die Analyse oder die Wägung für richtig ansehen.

Das Verhältniß, in welchem das berechnete zu dem beobachteten specifischen Gewichte steht, lehrt, ob das Gas eine Verdichtung oder eine Verdünnung erfahren habe. Es ist eine Verdichtung eingetreten, wenn das beobachtete specifische Gewicht größer ist als das berechnete; dagegen hat eine Verdünnung statt gefunden, wenn das Umgekehrte der Fall ist.

Die Auffindung des Verdichtungs- oder Verdünnungsverhältnisses kann als der eigentliche Zweck der Wägung von Dämpfen betrachtet werden; denn wenn man das Verhältniß gefunden hat, kann man umgekehrt aus

dem Atomgewichte der Substanz, oder, wenn es eine zusammengesetzte ist, aus der Anzahl und dem Gewichte der Atomen ihrer Bestandtheile das specifische Gewicht des Dampfes mit ungleich größerer Genauigkeit berechnen, als es durch die Wägung zu bestimmen möglich ist.

Ein Paar Beispiele werden dies vollends verdeutlichen.

Zunächst eins von einer einfachen Substanz. Das specifische Gewicht des Schwefeldampfes ist beobachtet worden von Dumas 6,51 bis 6,617, von Mitscherlich = 6,9. Berechnet aus dem Atomgewicht ist es $2,0116 \times 1,1026 = 2,2181$, welche Zahl drei Mal so gering ist, als die beobachtete. Dürfen wir annehmen, daß das wirkliche Gewicht genau drei Mal so groß sei als das so berechnete, d. h., daß der Schwefeldampf bei gleichem Volume drei Mal so viel Atome als das Sauerstoffgas enthalte, so wird es $2,2181 \times 3 = 6,6543$ sein müssen.

Als Beispiel einer zusammengesetzten Substanz mag der Oxaläther dienen. Nach der Analyse von Dumas besteht derselbe aus 1 Atom Aether = $C^4 H^{10} O$ und 1 Atom Oxalsäure = $C^2 O^3$. Zur Berechnung des specifischen Gewichts seines Dampfes hat man aus der Erfahrung das des Sauerstoffgases = 1,1026 und das des Wasserstoffgases = 0,0688; das des Kohlendampfes, da dieser Körper für sich noch nicht in Dampfgestalt versetzt ist, kann nur aus dem Atomgewichte hergeleitet werden, und angenommen, daß es diesem geradezu entspreche, ist es $0,76437 \times 1,1026 = 0,8428$. Damit hat man nun:

1 Atom	{	4 C =	$4 \times 0,8428 =$	3,3712	}	5,1618.
Aether.		10 H =	$10 \times 0,0688 =$	0,6880		
		1 O =	$1 \times 1,1026 =$	1,1026		
1 Atom	{	2 C =	$2 \times 0,8428 =$	1,6856	}	4,9934.
Oxalsäure.		3 O =	$3 \times 1,1026 =$	3,3078		

Berechnetes spec. Gewicht = 10,1552.

Das von Dumas beobachtete specifische Gewicht ist = 5,087. Da nun dieses sehr nahe die Hälfte von

m berechneten ist, so schließt man daraus 1) daß die
 Analyse richtig gewesen sei, und 2) daß das specifische
 Gewicht in Wahrheit genau die Hälfte des berechneten
 sei, $10,1552 \times \frac{1}{2} = 5,0776$ sei, daß also 1 Volum Oxal-
 äther enthalte $\frac{1}{2}$ Atom Oxaläther oder 3 Atome Kohle,
 4 Atome Wasserstoff und 2 Atome Sauerstoff. Man
 konnte auch bestimmen, wie viele Volume Aether und
 Oxalsäure in einem Volum Oxaläther enthalten sind, müßte
 man dabei für die Oxalsäure, die noch nicht in Dampf-
 zustand gewogen ist, ein hypothetisches specifisches Ge-
 wicht annehmen. Das berechnete specifische Gewicht des
 Oxalätherdampfs, nämlich 5,1618, ist doppelt so groß als das
 beobachtete; nimmt man an, es verhalte sich mit dem speci-
 fischen Gewicht des Oxalsäuredampfs eben so, d. h. es be-
 träge in Wirklichkeit $4,9934 \times \frac{1}{2} = 2,4967$, so hätten sich
 2 Volum Aether- und 1 Volum Oxalsäuredampf zu 1 Vo-
 lum Oxalätherdampf verdichtet. So hypothetisch diese
 Verdichtung ist, so hypothetisch ist übrigens auch die An-
 zahl der im Oxalätherdampf angenommenen Volume Koh-
 lendampf. Statt vorhin 3 Vol. Kohlendampf in 1 Vol.
 Oxalätherdampf angenommen wurden, könnten auch z. B.
 2 darin enthalten sein, wenn es sich nachweisen ließe,
 daß das specifische Gewicht desselben nicht 0,8428, son-
 dern $\frac{1}{2} \times 0,8428 = 0,4214$ wäre, wie es die französischen
 Chemiker in der That annehmen.





Tafeln,

welche dazu dienen,

**bei quantitativen Analysen aus der
gefundenen Menge einer Substanz die
einer andern zu berechnen.**



si der quantitativen chemischen Analyse einer Substanz erhält man bekanntlich die näheren Bestandtheile derselben selten für sich und durch unmittelbare Wägung derselben, sondern häufig verbunden mit andern Stoffen, z. B. den Schwefel und die Schwefelsäure als schwefelreiche Baryterde. Oft geschieht es auch, daß eine Verbindung, welche einen Bestandtheil der zerlegten Substanz ausmacht, z. B. ein Oxyd, durch den Gang der Analyse in eine andere Verbindung, z. B. in eine Chlor- oder Schwefelverbindung, umgewandelt, und diese statt der ersten abgeschieden wird. Endlich tritt auch zuweilen der Fall ein, daß man es der größern Genauigkeit wegen vorzieht, statt des näheren Bestandtheils einer Substanz nur den entfernten zu bestimmen, wovon die Ausscheidung des Quecksilbers statt des Quecksilberoxyds ein Beispiel liefert.

In allen diesen und ähnlichen Fällen ist man genöthigt, das Gesuchte, die Mengen der näheren Bestandtheile der analysirten Substanz, aus den bei der Analyse erhaltenen zusammengesetzten oder einfachen Stoffen erst zu berechnen.

Zur möglichsten Erleichterung solcher Rechnungen sind die folgenden Tafeln entworfen.

In der ersten Spalte dieser Tafeln sind unter der Überschrift: Gefunden, die Namen der Substanzen angegeben, welche bei analytischen Untersuchungen gefunden werden, und deren Menge man durch unmittelbare Wägung bestimmen kann. Zugleich sind die chemischen Formeln dieser Körper, deren sich Berzelius bedient, die Zusammensetzung derselben symbolisch auszu-

drücken, mit angeführt, in der Absicht, um jede Z deutigkeit zu vermeiden, die in manchen Fällen, hinsichtlich der Zusammensetzung, durch den bloßen Namen stehen könnte. Eine Erklärung dieser Formeln findet man in Berzelius Lehrbuch der Chemie, Th. V. S. 5 (der dritten Auflage der deutschen Uebersetzung.)

In der zweiten Spalte, welche die Ueberschrift: sucht, führt, sind die Namen von den Substanzen gegeben, deren Menge aus dem Gewichte der Substanzen der ersten Spalte berechnet werden soll. Auch bei sind die chemischen Formeln angegeben.

In der dritten Spalte, welche mit 1 bezeichnet findet man die Menge der in der zweiten Spalte angeführten (gesuchten) Substanz, welche in 1,00000 Theilen von irgend einer Gewichtsbestimmung der in der ersten Spalte angegebenen (gefundenen) Substanz enthalten oder 1,00000 Theilen derselben entspricht. Durch Verschiebung des Komma's zur Rechten erfährt man die Menge der gesuchten Substanz in 10, 100, 1000 u. s. w. Theilen der gefundenen Substanz.

In den folgenden acht Spalten mit den Ueberschriften 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 und 9 sind die Mengen der gesuchten Substanzen enthalten, welche in 2,00000, 3,00000, 4,00000, 5,00000, 6,00000, 7,00000, 8,00000 und 9,00000 Theilen von irgend einer Gewichtsbestimmung von daneben stehenden gefundenen Substanzen enthalten oder denselben entsprechen.

Durch bloße Addition ist es nun leicht, aus irgend einer beliebigen Zahl von einer Gewichtseinheit der gefundenen Substanzen die Menge der gesuchten Substanzen zu finden, wenn man für jede Ziffer der Gewichtszahl der gefundenen Substanz die Zahlen zusammenaddirt, die in den letzten 9 Spalten der Tafel unter den Ziffernüberschriften neben den gesuchten Substanzen stehen. Da doch die in den Spalten unter 1, 2 u. s. w. bis 9 angegebenen Zahlen der gesuchten Substanz 1,00000, 2,00000

1. w. Theilen der gefundenen Substanz entsprechen, so
fa, wenn man die entsprechenden Mengen für 0,1, 0,01,
01 u. s. w. Theile der gefundenen Substanz wissen will,
Komma um eine, zwei, drei u. s. w. Stellen nach links
rückwärts gerückt werden. Auf dieselbe Weise wird das Komma
auch rechts gerückt, wenn man die entsprechende Menge
10, 100, 1000 u. s. w. Theile der gefundenen Sub-
stanz wissen will.

Man will z. B. wissen, wie viel Kali in 2,658 Grm.
schwefelsaurem Kali enthalten sind. Man sucht in der
Tafel Kalium das schwefelsaure Kali auf, und ad-
dirt folgende Zahlen zusammen:

aus der Spalte:

(das Komma unverändert) . . 1,08134

(das Komma um eine Stelle nach
links gerückt) 0,32440

(das Komma um zwei Stellen
nach links gerückt) . . . 0,02703

(das Komma um drei Stellen
nach links gerückt) . . . 0,00432

2,658 Grm. schwefels. Kali enthalten 1,43709 Grm. Kali.

Man sieht leicht ein, daß man bei fast allen Be-
rechnungen die letzten Ziffern der Zahlen, welche zu-
menaddirt werden sollen, weglassen kann, ohne da-
durch einen einflußreichen Fehler zu begehen.

Durch diese Einrichtung der Tafeln, welche zuerst
Gegendorff (dessen Annalen, Bd. XXI. S. 609.) an-
gewandt hat, vermeiden die, welche nicht gewohnt sind,
bei Berechnungen der Logarithmen-Tafeln zu bedie-
nen, eine große Menge von unangenehmen Multiplica-
tionen und Divisionen. Aber auch für die, welche mit
Logarithmen zu rechnen gewohnt sind, gewähren bei che-
misch-analytischen Berechnungen diese Tafeln eine grö-
ßere Bequemlichkeit, als die Logarithmen-Tafeln. Sie
sind ferner unendlich genauere Resultate, als die loga-

rithmischen Rechenstäbe und die verschiebbaren Äquivalenten-Scalen, welche bei genauen Untersuchungen von keinem Chemiker gebraucht werden dürfen.

Die in den Tafeln enthaltenen Zahlen sind aus den Atomengewichten der einfachen Körper berechnet worden, welche Berzelius angenommen, und welche größtentheils aus Versuchen hergeleitet hat, die von ihm selbst angestellt worden sind. Sie sind zum Theil nach neuen Annahmen von Berzelius bestimmt worden (Poggendorff's Annalen, Band XIV. S. 566.). Damit man sich selbst von der Richtigkeit der in den Tafeln angegebenen Zahlen überzeugen kann, sind vor den Tafeln diese Atomengewichte der einfachen Körper angegeben worden.

In den Tafeln sind nur alle diejenigen Substanzen enthalten, aus deren Menge die Quantität anderer berechnet werden soll, deren im Laufe dieses Werkes Erwähnung geschehen ist.

Nur bei den Tafeln Chlor und Schwefel (XII. und XXXVI.) ist eine Ausnahme gemacht worden, indem in diesen der Chlor- und Schwefelgehalt aller bekannten Chlor- und Schwefelmetalle angegeben ist. Auch ist bei allen Sauerstoffverbindungen der verschiedenen einfachen Körper der Gehalt an Sauerstoff sowohl, als auch der des einfachen Körpers bestimmt worden.

Es ist indessen leicht, aus Substanzen, die nicht in den Tabellen angeführt worden sind, deren atomische Zusammensetzung man indessen kennt, die Quantität anderer zu berechnen, oder vielmehr zu bestimmen, wie viel von diesen jenen entspricht. Es sollen hier nur einige Beispiele angeführt werden, um dies zu veranschaulichen.

Man will z. B. wissen, wie viel eine gegebene Menge von Kupferoxyd, wenn sie in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und die Auflösung bis zur völligen Trocknis gedampft worden ist, Kupferchlorid geben würde. Da

quantitativen analytischen Untersuchungen diese Formung nicht leicht vorkommen kann, so ist in der XXIII. Tafel beim Kupferoxyd nicht angegeben worden, wie viel die Menge von Kupferchlorid ist, welche einer bestimmten Menge von Kupferoxyd entspricht. Es kann indessen leicht berechnet werden. Die Menge des Kupferoxyds sei 1,359 Grm. Diese enthalten, nach der XII. Tafel, 3ten und 4ten Reihe, berechnet, 1,085 Grm. Kupfer und 0,274 Grm. Sauerstoff. Aus der XII. Tafel (Chlor), 7ten Reihe, wird man ersehen, wie viel dann 1,4 Grm. Sauerstoff Grm. Chlor entsprechen, nämlich 1,3 Grm. Addirt man diese zu den 1,085 Grm. Kupfer, erhält man 2,298 Grm. Kupferchlorid.

Will man hingegen umgekehrt wissen, wie viel eine gegebene Menge Kupferchlorid, etwa 2,298 Grm., Kupferoxyd geben würde, wenn ersteres in Wasser aufgelöst und mit einer Auflösung von Kali zersetzt wird, so ersieht man aus der XII. Tafel (Chlor), 37sten Reihe, wie viel 2,298 Grm. Kupferchlorid Chlor enthalten, nämlich 1,213 Grm., also auch 1,085 Grm. Kupfer. Man sieht ferner in der Tafel XII., 8ten Reihe, daß 1,213 Grm. Chlor 1,4 Grm. Sauerstoff entsprechen. Addirt man diese zu 1,085 Grm. Kupfer, so erhält man 1,359 Grm. Kupferoxyd, welche 2,298 Grm. Kupferchlorid entsprechen.

In einzelnen mehr verwickelten Fällen sind unter diesen Tafeln Bemerkungen gemacht worden, welche sich auf Stellen im Werke beziehen. Andere Fälle, welche nicht unmittelbar durch die Tafeln beantwortet werden, lassen sich nach einigem Nachdenken.

Die einfachen Körper, deren Atomengewichte angegeben sind, sind alphabetisch geordnet worden; in den folgenden Tabellen folgen die Tafeln der einfachen Körper, deren zusammengesetzte Verbindungen bei Analysen gefunden und gesucht werden, ebenfalls nach alphabetischer Reihenfolge.

Atomengewichte der einfachen Körper.

Einfache Körper.	Symbol.	Sauerstoff = 100.
I. Aluminium.	Al	171,167
	Al	342,334
II. Antimon.	Sb	806,432
	Sb	1612,904
III. Arsenik.	As	470,042
	As	940,084
IV. Baryum.	Ba	856,880
	Ba	1713,760
V. Beryllium.	Be	331,479
	Be	662,958
VI. Blei.	Pb	1294,198
	Pb	2588,396
VII. Bor.	B	135,983
	B	271,966
VIII. Brom.	Br	489,150
	Br	978,300
IX. Cadmium.	Cd	696,767
	Cd	1393,534
X. Calcium.	Ca	256,019
	Ca	512,038
XI. Cer.	Ce	574,718
	Ce	1149,436
XII. Chlor.	Cl	221,325
	Cl	442,650
XIII. Chrom.	Cr	351,819
	Cr	703,638

Einfache Körper.	Symbol.	Sauerstoff O = 100.
XIV. Eisen.	Fe	339,213
	Fe	678,426
XV. Fluor.	F	116,900
	F	233,800
XVI. Gold.	Au	1243,013
	Au	2486,026
XVII. Jod.	J	789,145
	J	1578,290
XVIII. Iridium.	Jr	1233,260
	Jr	2466,520
XIX. Kalium.	K	489,916
	K	979,832
XX. Kiesel.	Si	277,478
	Si	554,956
XXI. Kobalt.	Co	368,991
	Co	737,982
XXII. Kohle.	C	76,437
	C	152,875
XXIII. Kupfer.	Cu	395,695
	Cu	791,390
XXIV. Lithium.	L	81,320
	L	162,640
XXV. Magnesium.	Mg	158,353
	Mg	316,706
XXVI. Mangan.	Mn	345,900
	Mn	691,800
XXVII. Molybdän.	Mo	598,525
	Mo	1197,050

Einfache Körper.	Symbol.	Atomgewicht = 100.
XXVIII. Natrium.	Na	290,897
	Na	581,794
XXIX. Nickel.	Ni	369,675
	Ni	739,350
XXX. Osmium.	Os	1244,210
	Os	2488,420
XXXI. Palladium.	Pd	665,840
	Pd	1331,680
XXXII. Phosphor.	P	196,155
	P	392,310
XXXIII. Platin.	Pt	1233,260
	Pt	2466,520
XXXIV. Quecksilber.	Hg	1265,822
	Hg	2531,644
XXXV. Rhodium.	R	651,400
	R	1302,800
XXXVI. Schwefel.	S	201,165
	S	402,330
XXXVII. Selen.	Se	494,562
	Se	989,164
XXXVIII. Silber.	Ag	1351,607
	Ag	2703,214
XXXIX. Stickstoff.	N	88,518
	N	177,036
XL. Strontian.	Sr	547,265
	Sr	1094,570
XLI. Tantal.	Ta	1153,715
	Ta	2307,430

Einfache Körper.	Symbol.	Sauerstoff O = 100.
LII. Tellur.	Te	802,121
	Fe	1604,242
LIII. Thorium.	Th	744,900
	Th	1489,800
LIV. Titan.	Ti	303,686
	Ti	607,372
LV. Uran.	U	2711,360
	U	5422,720
LVI. Vanadin.	V	855,840
	V	1711,680
VII. Wasserstoff.	H	6,2398
	H	12,4796
VIII. Wismuth.	Bi	886,918
	Bi	1773,836
LIX. Wolfram.	W	1183,200
	W	2366,400
L. Yttrium.	Y	401,840
	Y	803,680
LI. Zink.	Zn	403,226
	Zn	806,452
LII. Zinn.	Sn	735,294
	Sn	1470,588
LIII. Zirconium.	Zr	420,238
	Zr	840,476

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
I. Aluminium. Al.			
1) Thonerde AlO^3	Aluminium Al	0,53295	1,06
2) Thonerde AlO^3	Sauerstoff O^3	0,46705	0,93

II. Antimon. Sb.

1) Antimonoxyd SbO^3	Antimon Sb	0,84317	1,66
2) Antimonoxyd SbO^3	Sauerstoff O^3	0,15683	0,31
3) Antimonichte Säure SbO^4	Antimon Sb	0,80128	1,60
4) Antimonichte Säure SbO^4	Sauerstoff O^4	0,19872	0,39
5) Antimonsäure SbO^5	Antimon Sb	0,76336	1,52
6) Antimonsäure SbO^5	Sauerstoff O^5	0,23664	0,47
7) Schwefelantimon SbS^3	Antimon Sb	0,72771	1,45
8) Schwefelantimon SbS^3	Antimonoxyd SbO^3	0,86307	1,72
9) Antimon Sb	Antimonoxyd SbO^3	1,18600	2,37
10) Antimon Sb	Antimon. Säure SbO^4	1,24800	2,49

	4.	5.	6.	7.	8.	9.
--	----	----	----	----	----	----

36	2,13181	2,66476	3,19772	3,73067	4,26362	4,79658
4	1,86819	2,33524	2,80228	3,26933	3,73638	4,20342

51	3,37268	4,21585	5,05902	5,90219	6,74536	7,58853
49	0,62732	0,78415	0,94098	1,09781	1,25464	1,41147
85	3,20513	4,00641	4,80770	5,60898	6,41026	7,21155
115	0,79487	0,99359	1,19230	1,39102	1,58974	1,78845
08	3,05344	3,81680	4,58016	5,34352	6,10688	6,87024
92	0,94656	1,18320	1,41984	1,65648	1,89312	2,12976
13	2,91084	3,63855	4,36626	5,09397	5,82168	6,54939
21	3,45228	4,31535	5,17842	6,04149	6,90456	7,76763
00	4,74400	5,93000	7,11600	8,30200	9,48800	10,67400
00	4,99200	6,24000	7,48800	8,73600	9,98400	11,23200

Gefunden.	Gesucht.	1.	
II. Antimon. Sb.			
11) Antimon Sb	Antimonsäure Sb O ⁵	1,31000	2,
12) Antimon Sb	Schwefelantimon Sb S ³	1,37417	2,

III. Arsenik. As.

1) Arsenichte Säure As O ³	Arsenik As	0,75806	1,
2) Arsenichte Säure As O ³	Sauerstoff O ³	0,24192	0,
3) Arseniksäure As O ⁵	Arsenik As	0,65280	1,
4) Arseniksäure As O ⁵	Sauerstoff O ⁵	0,34720	0,
5) Schwefelarsenik As S ³	Arsenik As	0,60903	1,
6) Schwefelarsenik As S ³	Arsenichte Säure As O ³	0,80338	1,
7) Schwefelarsenik As S ⁵	Arsenik As	0,46311	0,
8) Schwefelarsenik As S ⁵	Arseniksäure As O ⁵	0,74006	1,
9) Arsenik As	Arsenichte Säure As O ³	1,31912	2,
10) Arsenik As	Arseniksäure As O ⁵	1,53186	3,

765

	4.	5.	6.	7.	8.	9.
--	----	----	----	----	----	----

00	5,24000	6,55000	7,86000	9,17000	10,48000	11,79000
51	5,49668	6,87085	8,24502	9,61919	10,99336	12,36753

24	3,03232	3,79040	4,54849	5,30657	6,06465	6,82273
76	0,96768	1,20960	1,45151	1,69343	1,93535	2,17727
39	2,61119	3,26399	3,91679	4,56959	5,22238	5,87518
61	1,38881	1,73601	2,08321	2,43041	2,77762	3,12482
09	2,43612	3,04515	3,65418	4,26321	4,87224	5,48127
14	3,21352	4,01690	4,82028	5,62366	6,42704	7,23042
33	1,93244	2,41555	2,89866	3,38177	3,86488	4,34799
18	2,96024	3,70030	4,44036	5,18042	5,92048	6,66054
36	5,27648	6,59560	7,91472	9,23384	10,55296	11,87208
58	6,12744	7,65930	9,19116	10,72302	12,25488	13,78674



4

5

6)

7)

8)

9)

10)

4.	5.	6.	7.	8.	9.
58198	4,47747	5,37296	6,26846	7,1635	8,05945
41802	0,52253	0,62704	0,73154	0,8305	0,94055
62512	3,28140	3,93768	4,59396	5,2504	5,90652
10344	3,87930	4,65516	5,43102	6,2068	6,98274
94532	3,68165	4,41798	5,15431	5,8944	6,62697
63752	3,29690	3,95628	4,61566	5,2794	5,93442
73188	0,91485	1,09782	1,28079	1,4636	1,64673
4256	2,92280	3,51384	4,09948	4,6832	5,27076

4	3,44230	4,13076	4,81922	5,5073	6,19614
5	1,55770	1,86924	2,18078	2,492	2,80386

Gefunden.	Gesucht.	1.	2
-----------	----------	----	---

IV. Baryum. Ba.

1) Baryterde Ba O	Baryum Ba	0,89549	1,7
2) Baryterde Ba O	Sauerstoff O	0,10451	0,2
3) Schwefels. Baryterde Ba O + SO ³	Baryterde Ba O	0,65628	1,31
4) Kohlens. Baryterde Ba O + CO ²	Baryterde Ba O	0,77586	1,55
5) Chlorbaryum Ba Cl ²	Baryterde Ba O	0,73633	1,47
6) Chlorbaryum Ba Cl ²	Baryum Ba	0,65938	1,31
7) Kieselfluorbaryum F ³ Ba ³ + F ⁶ Si ²	Baryterde 3 Ba O	0,18297	0,36
8) Salpeters. Baryterde Ba + NO ⁵	Baryterde Ba O	0,58564	1,17

V. Beryllium. Be.

1) Beryllerde Be O ³	Beryllium Be	0,68846	1,37
2) Beryllerde Be O ³	Sauerstoff O ³	0,31154	0,62

4.	5.	6.	7.	8.	9.
----	----	----	----	----	----

48	3,58198	4,47747	5,37296	6,26846	7,1635	8,05945
52	0,41802	0,52253	0,62704	0,73154	0,8305	0,94055
54	2,62512	3,28140	3,93768	4,59396	5,2504	5,90652
58	3,10344	3,87930	4,65516	5,43102	6,2048	6,98274
69	2,94532	3,68165	4,41798	5,15431	5,8944	6,62697
114	2,63752	3,29690	3,95628	4,61566	5,2744	5,93442
121	0,73188	0,91485	1,09782	1,28079	1,4656	1,64673
122	2,34256	2,92280	3,51384	4,09948	4,6822	5,27076

38	2,75384	3,44230	4,13076	4,81922	5,5077	6,19614
62	1,24616	1,55770	1,86924	2,18078	2,4922	2,80386

Gefunden.

G.

VI. Bei. Pb.

1) Bleioxy Pb O	Blei Pb
2) Bleioxy Pb O	Sauer O
3) Roth's Ieisuperoxyd Pb O ³	Blei Pb
4) Roth's Ieisuperoxyd Pb O ³	Sauer O ³
5) Braunes Ieisuperoxyd Pb O ²	Blei Pb
6) Braunes Ieisuperoxyd Pb O ²	Sauer O ²
7) Chlorbi Pb Cl	Blei Pb
8) Chlorbi Pb Cl	Bleiox Pb C
9) Schwels. Bleioxyd Pb O-SO ³	Blei Pb
10) Schwels. Bleioxyd Pb O-SO ³	Bleiox Pb C
11) Schwelblei Pb S	Blei Pb
12) Schwelblei Pb S	Bleiox Pb C

769

4.	5.	6.	7.	8.	9.
1316	4,64145	5,56974	6,49803	7,42632	8,35461
8684	0,35855	0,43026	0,50197	0,57368	0,64539
8463	4,48079	5,37695	6,27311	7,16926	8,06542
1537	0,51921	0,62305	0,72689	0,83074	0,93458
6470	4,33088	5,19706	6,06323	6,92941	7,79558
3530	0,66912	0,80294	0,93677	1,07059	1,20442
8076	3,72595	4,47114	5,21633	5,96152	6,70671
1100	4,01375	4,81650	5,61925	6,42200	7,22475
3148	3,41435	4,09722	4,78009	5,46296	6,14583
14252	3,67815	4,41378	5,14941	5,88504	6,62067
16200	4,32750	5,19300	6,05850	6,92400	7,78950
72944	4,66180	5,59416	6,52652	7,45888	8,39124

770

Gefunden.	Gesucht.	1.
VII. Bor. B.		
1) Borsäure B+3O	Bor B	0,31190 0,1
2) Borsäure B+3O	Sauerstoff O ³	0,68810 1,1

VIII. Brom. Br.

1) Bromsäure BrO ⁵	Brom Br	0,66177 1,3
2) Bromsäure BrO ⁵	Sauerstoff O ⁵	0,33823 0,6
3) Sauerstoff O	Brom Br	9,78300 19,5
4) Bromsilber AgBr	Brom Br	0,41989 0,8
5) Bromsilber AgBr	Bromwasserstoff HBr	0,42524 0,8
6) Bromwasserstoff HBr	Brom Br	0,98740 1,9
7) Brom Br	Sauerstoff O	0,10222 0,2

IX. Cadmium. Cd.

1) Cadmiumoxyd CdO	Cadmium Cd	0,87449 1,7
-----------------------	---------------	-------------

771

1.	5.	6.	7.	8.	9.
-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

1760	1,55950	1,87140	2,18330	2,49520	2,80710
5240	3,44050	4,12860	4,81670	5,50480	6,19290

1710	3,30887	3,97064	4,63242	5,29419	5,95597
5290	1,69113	2,02936	2,36758	2,70581	3,04403
3200	48,91500	58,69800	68,48100	78,26400	88,04700
7956	2,09945	2,51934	2,93923	3,35912	3,77901
0096	2,12620	2,55144	2,97668	3,40192	3,82716
1960	4,93700	5,92440	6,91180	7,89920	8,88660
0888	0,51110	0,61332	0,71554	0,81776	0,91998

9797	4,37246	5,24696	6,12145	6,99594	7,87044
-------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------

Gefunden.	Gesucht.	1.
IX. Cadmium. Cd.		
2) Cadmiumoxyd CdO	Sauerstoff O	0,12531
3) Schwefelcadmium CdS	Cadmiumoxyd CdO	0,88731

X. Calcium. Ca.

1) Kalkerde CaO	Calcium Ca	0,71911
2) Kalkerde CaO	Sauerstoff O	0,28089
3) Schwefels. Kalkerde CaO+SO ²	Kalkerde CaO	0,41532
4) Kohlens. Kalkerde CaO+CO ²	Kalkerde CaO	0,56292

XI. Cerium. Ce.

1) Ceroxydul CeO	Cerium Ce	0,85179
2) Ceroxydul CeO	Sauerstoff O	0,14821
3) Ceroxyd CeO ³	Cerium Ce	0,79302
4) Ceroxyd CeO ³	Sauerstoff O ³	0,20698

773

	4.	5.	6.	7.	8.	9.
--	----	----	----	----	----	----

52	0,50203	0,62754	0,75304	0,87855	1,00406	1,12956
02	3,54936	4,43670	5,32404	6,21138	7,09872	7,98606

35	2,87646	3,59558	4,31470	5,03381	5,75293	6,47204
65	1,12354	1,40442	1,68530	1,96619	2,24707	2,52796
96	1,66128	2,07660	2,49192	2,90724	3,32256	3,73788
76	2,25168	2,81460	3,37752	3,94044	4,50336	5,06628

37	3,40716	4,25895	5,11074	5,96253	6,81432	7,66611
63	0,59284	0,74105	0,88926	1,03747	1,18568	1,33389
07	3,17209	3,96511	4,75814	5,55116	6,34418	7,13721
93	0,82791	1,03489	1,24186	1,44884	1,65582	1,86279

Gefunden.	Gesucht.	I.	
XII. Chlor. Cl.			
27) Eisenchlorid Fe Cl ³	Chlor Cl ³	0,66187	1,
28) Chlorzink Zn Cl ²	Chlor Cl ²	0,52330	1,
29) Chlorkobalt Co Cl ²	Chlor Cl ²	0,54538	1,0
30) Chlornickel Ni Cl ²	Chlor Cl ²	0,54492	1,0
31) Chlorcadmium Cd Cl ²	Chlor Cl ²	0,38849	0,7
32) Chlorblei Pb Cl ²	Chlor Cl ²	0,25481	0,50
33) Chlorwismuth Bi Cl	Chlor Cl	0,33293	0,66
34) Uranchlorür U Cl ²	Chlor Cl ²	0,14035	0,28
35) Uranchlorid U Cl ³	Chlor Cl ³	0,19671	0,39
36) Kupferchlorür Cu Cl	Chlor Cl	0,35870	0,71
37) Kupferchlorid Cu Cl ²	Chlor Cl ²	0,52801	1,05
38) Chlorsilber Ag Cl ²	Chlor Cl ²	0,24670	0,49
39) Chlorsilber Ag Cl ²	Chlorwasserstoff- säure ClH	0,25366	0,50

	4.	5.	6.	7.	8.	9.
16	3,26288	4,07859	4,89431	5,71003	6,52575	7,34147
24	0,73712	0,92141	1,10569	1,28997	1,47425	1,65853
74	1,87832	2,34790	2,81749	3,28707	3,75665	4,22623
26	2,12168	2,65210	3,18251	3,71293	4,24335	4,77377
17	1,54956	1,93694	2,32433	2,71172	3,09911	3,48650
83	2,45044	3,06306	3,67567	4,28828	4,90089	5,51350
50	17,70600	22,13250	26,55900	30,98550	35,41200	39,83850
73	0,90364	1,12955	1,35546	1,58137	1,80728	2,03319
98	1,89861	2,37330	2,84796	3,32262	3,79728	4,27194
32	2,41376	3,01720	3,62064	4,22408	4,82752	5,43096
40	3,37920	4,22400	5,06880	5,91360	6,75840	7,60320
86	1,36248	1,70310	2,04372	2,38434	2,72496	3,06558
45	1,78860	2,23575	2,68290	3,13005	3,57720	4,02435

Gefunden.	Gesucht.	I.
XII. Chlor. Cl.		
40) Quecksilberchlorür Hg Cl	Chlor Cl	0,14883 0
41) Quecksilberchlorid Hg Cl ²	Chlor Cl ²	0,25909 0
42) Rhodiumchlorür R Cl ²	Chlor Cl ²	0,40460 0
43) Rhodiumchlorid R Cl ³	Chlor Cl ³	0,50478 1
44) Palladiumchlorür Pd Cl	Chlor Cl ²	0,39933 0
45) Palladiumchlorid Pd Cl ²	Chlor Cl ²	0,57074 1
46) Iridiumchlorür Jr Cl ²	Chlor Cl ²	0,26413 0
47) Iridiums sesquichlorür Jr Cl ³	Chlor Cl ³	0,34997 0
48) Iridiumchlorid Jr Cl ⁴	Chlor Cl ⁴	0,41788 0
49) Iridiums sesquichlorid Jr Cl ⁶	Chlor Cl ⁶	0,51849 1
50) Osmiumchlorür Os Cl ²	Chlor Cl ²	0,26241 0
51) Osmiums sesquichlorür Os Cl ³	Chlor Cl ³	0,34796 0
52) Osmiumchlorid Os Cl ⁴	Chlor Cl ⁴	0,41573 0

	4.	5.	6.	7.	8.	9.
68	2,53424	3,16780	3,80136	4,43492	5,06848	5,70204
56	2,94608	3,68260	4,41912	5,15564	5,89216	6,62868
12	3,18016	3,97520	4,77024	5,56528	6,36032	7,15536
103	2,66804	3,33505	4,00206	4,66907	5,33608	6,00309
22	1,49096	1,86370	2,23644	2,60918	2,98192	3,35466
48	2,09664	2,62080	3,14496	3,66912	4,19328	4,71744
27	1,74036	2,17545	2,61054	3,04563	3,48072	3,91581
99	2,14412	2,68015	3,21618	3,75221	4,28824	4,82427
20	2,44960	3,06200	3,67440	4,28680	4,89920	5,51160
105	2,24540	2,80675	3,36810	3,92945	4,49080	5,05215
44	2,62992	3,28740	3,94488	4,60236	5,25984	5,91732
05	3,17340	3,96675	4,76010	5,55345	6,34680	7,14015
45	2,26460	2,83075	3,39690	3,96305	4,52920	5,09535

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XII. Chlor. Cl.			
27) Eisenchlorid Fe Cl^3	Chlor Cl^3	0,66187	1,3
28) Chlorzink Zn Cl^2	Chlor Cl^2	0,52330	1,0
29) Chlorkobalt Co Cl^3	Chlor Cl^3	0,54538	1,0
30) Chlornickel Ni Cl^2	Chlor Cl^2	0,54492	1,0
31) Chlorcadmium Cd Cl^2	Chlor Cl^2	0,38849	0,7
32) Chlorblei Pb Cl^2	Chlor Cl^2	0,25481	0,5
33) Chlorwismuth Bi Cl	Chlor Cl	0,33293	0,6

4.	5.	6.	7.	8.	9.
64748	3,30935	3,97122	4,63309	5,29496	5,95683
09320	2,61650	3,13980	3,66310	4,18640	4,70970
18152	2,72690	3,27228	3,81766	4,36304	4,90842
17968	2,72460	3,26952	3,81444	4,35936	4,90428
55396	1,94245	2,33094	2,71943	3,10792	3,49641
,01924	1,27405	1,52886	1,78367	2,03848	2,29329
,33172	1,66465	1,99758	2,33051	2,66344	2,99637
,56140	0,70175	0,84210	0,98245	1,12280	1,26315
,78684	0,98355	1,18026	1,37697	1,57368	1,77039
,43480	1,79350	2,15220	2,51090	2,86960	3,22830
,11204	2,64005	3,16806	3,69607	4,22408	4,75209
,98680	1,23350	1,48020	1,72690	1,97360	2,22030
,01464	1,26830	1,52196	1,77562	2,02928	2,28294

Gefunden.

Ge

XII. Chlor. Cl.

66) Molybdänchlorid	Chlor
Mo Cl ²	Cl ²
67) Molybdänsuperchlorid	Chlor
Mo Cl ³	Cl ³
68) Vanadinchlorür	Chlor
V Cl ²	Cl ²
69) Vanadinchlorid	Chlor
V Cl ³	Cl ³
70) Chromchlorür	Chlor
Cr Cl ³	Cl ³
71) Chromchlorid	Chlor
Cr Cl ³	Cl ³
72) Arsenikchlorür	Chlor
As Cl ³	Cl ³
73) Arsenikchlorid	Chlor
As Cl ⁵	Cl ⁵
74) Tellurchlorür	Chlor
Te Cl ²	Cl ²
75) Tellurchlorid	Chlor
Te Cl ⁴	Cl ⁴
76) Selenchlorür	Chlor
Se Cl	Cl
77) Selenchlorid	Chlor
Se Cl ⁴	Cl ⁴
78) Chlorschwefel	Chlor
S Cl	Cl

	4.	5.	6.	7.	8.	9.
449	0,59532	0,74415	0,89298	1,04181	1,19064	1,33947
727	1,03636	1,29545	1,55454	1,81363	2,07272	2,33181
880	1,61840	2,02300	2,42760	2,83220	3,23680	3,64140
134	2,01912	2,52390	3,02868	3,53346	4,03824	4,54302
199	1,59732	1,99665	2,39598	2,79531	3,19464	3,59397
222	2,28296	2,85370	3,42444	3,99518	4,56592	5,13666
239	1,05652	1,32065	1,58478	1,84891	2,11304	2,37717
991	1,39988	1,74985	2,09982	2,44979	2,79976	3,14973
364	1,67152	2,08940	2,50728	2,92516	3,34304	3,76092
547	2,07396	2,59245	3,11094	3,62943	4,14792	4,66641
723	1,04964	1,31205	1,57446	1,83687	2,09928	2,36169
388	1,39184	1,73980	2,08776	2,43572	2,78368	3,13164
719	1,66292	2,07865	2,49438	2,91011	3,32584	3,74157

Gefunden.	Gesucht.	1.	2
XII. Chlor. Cl.			
79) Schwefelchlorid S Cl ⁴	Chlor Cl ⁴	0,81484	1,6
80) Schwefelsuperchlorid S Cl ⁶	Chlor Cl ⁶	0,86844	1,7
81) Phosphorchlorür P Cl ³	Chlor Cl ³	0,77195	1,5
82) Phosphorchlorid P Cl ⁵	Chlor Cl ⁵	0,84943	1,6
83) Chlorkiesel Si Cl ³	Chlor Cl ³	0,82716	1,6
84) Chlortantal Ta Cl ³	Chlor Cl ³	0,36529	0,7
85) Erste Chlorkohle C Cl	Chlor Cl	0,74330	1,4
86) Zweite Chlorkohle C Cl ²	Chlor Cl ²	0,85275	1,7
87) Dritte Chlorkohle C Cl ³	Chlor Cl ³	0,89676	1,7
88) Chlorbor B Cl ³	Chlor Cl ³	0,90711	1,8
89) Chlorbrom Br Cl ⁵	Chlor Cl ⁵	0,69188	1,3
90) Chlorjod J Cl ⁵	Chlor Cl ⁵	0,58373	1,1
91) Chlorstickstoff N Cl ³	Chlor Cl ³	0,88237	1,7

	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2	2,38656	2,98320	3,57984	4,17648	4,77312	5,36976
6	2,75728	3,44660	4,13592	4,82524	5,51456	6,20388
8	2,03384	2,54230	3,05076	3,55922	4,06768	4,57614
27	2,43236	3,04045	3,64854	4,25663	4,86472	5,47281
5	2,61460	3,26825	3,92190	4,57555	5,22920	5,88285
8	3,16224	3,95280	4,74336	5,53392	6,32448	7,11504
3	2,34204	2,92755	3,51306	4,09857	4,68408	5,26959
4	2,80752	3,50940	4,21128	4,91316	5,61504	6,31692
33	1,42244	1,77805	2,13366	2,48927	2,84488	3,20049
5	2,09860	2,62325	3,14790	3,67255	4,19720	4,72185
5	1,23660	1,54575	1,85490	2,16405	2,47320	2,78235
74	2,56632	3,20790	3,84948	4,49106	5,13264	5,77422
58	2,09544	2,61930	3,14316	3,66702	4,19088	4,71474

Gefunden.	Gesucht.	1.	2
XII. Chlor. Cl.			
92) Chlorwasserstoff HCl	Chlor Cl	0,97258	1,94

XIII. Chrom. Cr.

1) Chromoxyd CrO^3	Chrom Cr	0,70109	1,40
2) Chromoxyd CrO^3	Sauerstoff O^3	0,29891	0,59
3) Chromsäure CrO^3	Chrom Cr	0,53975	1,07
4) Chromsäure CrO^3	Sauerstoff O^3	0,46025	0,91
5) Chromoxyd CrO^3	Chromsäure 2CrO^3	1,29891	2,59
6) Chromsaure Baryterde $\text{BaO} + \text{CrO}^3$	Chromsäure CrO^3	0,40518	0,81
7) Chromsaures Bleioxyd $\text{PbO} + \text{CrO}^3$	Chromsäure CrO^3	0,31853	0,63

XIV. Eisen. Fe.

1) Eisenoxydul FeO	Eisen Fe	0,77232	1,54
-----------------------	-------------	---------	------

	4.	5.	6.	7.	8.	9.
52	3,25936	4,07420	4,88904	5,70388	6,51872	7,33356
532	3,47376	4,34220	5,21064	6,07908	6,94752	7,81596
585	3,08780	3,85975	4,63170	5,40365	6,17560	6,94755
629	3,39772	4,24715	5,09658	5,94601	6,79544	7,64487
648	3,30864	4,13580	4,96296	5,79012	6,61728	7,44444
687	1,46116	1,82645	2,19174	2,55703	2,92232	3,28761
690	2,97320	3,71650	4,45980	5,20310	5,94640	6,68970
725	3,41100	4,26375	5,11650	5,96925	6,82200	7,67475
728	3,58704	4,48380	5,38056	6,27732	7,17408	8,07084
733	3,62844	4,53555	5,44266	6,34977	7,25688	8,16399
764	2,76752	3,45940	4,15128	4,84316	5,53504	6,22692
719	2,33492	2,91865	3,50238	4,08611	4,66984	5,25357
711	3,52948	4,41185	5,29422	6,17659	7,05896	7,94133

Gefunden.

XIV. Eisen. Fe.

2) Eisenoxydul	Se
FeO	
3) Eisenoxyd	El
FeO ³	
4) Eisenoxyd	Se
FeO ³	
5) Eisenoxyd	El
FeO ³	
6) Eisen	El
Fe	
7) Eisen	El
Fe	
8) Eisen	Se
Fe	
9) Eisen	Se
Fe	
10) Sauerstoff	El
O	
11) Sauerstoff	El
O	
12) Sauerstoff	El
O ³	
13) Schwefel	El
S	
14) Chlor	El
Cl	

789

4.	5.	6.	7.	8.	9.
----	----	----	----	----	----

9032	4,86290	5,83548	6,80806	7,78064	8,75322
------	---------	---------	---------	---------	---------

0435	3,50543	4,20652	4,90761	5,60870	6,30978
------	---------	---------	---------	---------	---------

9565	1,49457	1,79348	2,09239	2,39130	2,69022
------	---------	---------	---------	---------	---------

5900	2,69874	3,23849	3,77824	4,31799	4,85774
------	---------	---------	---------	---------	---------

4100	2,30126	2,76151	3,22176	3,68201	4,14226
------	---------	---------	---------	---------	---------

9564	6,49455	7,79346	9,09237	10,39128	11,69019
------	---------	---------	---------	----------	----------

2072	2,02590	2,43108	2,83626	3,24144	3,64662
------	---------	---------	---------	---------	---------

7412	1,59265	1,91118	2,22971	2,54824	2,86677
------	---------	---------	---------	---------	---------

8928	3,86160	4,63392	5,40624	6,17856	6,95088
------	---------	---------	---------	---------	---------

Gefunden.

XIV. Eisen Fe.

15) Gold	Eis
Au	6

Die 6te und 7te Reihe d
Eisenoxyd und wie viel Eisen
von metallischem Eisen entspr
men vor, wenn man in einer
Eisenoxydul die Mengen beide
dafs man die Verbindung ver
und die Mengen des erzeugte
Eisens wägt (S. 93.). Es ka
schehen.

Man hätte z. B. bei ein
dung von Eisenoxyd mit Eisen
wiegt, 2,506 Grm. reducirten
erhalten. Aus der XLVII. Taf
dafs in letzterem 0,943 Grm. !
Menge in beiden Oxyden des
halten war. Aus der 9ten R
ersieht man, dafs 2,506 Grm.
Sauerstoff bedürfen, um sich
Zieht man von dieser Menge
findliche Menge Sauerstoff (C
0,165 Grm. Diese Menge Sau
bindung enthaltene Eisenoxydu
in Eisenoxyd verwandelt word
aus der 10ten Reihe in dieser
von 0,165 Grm. Sauerstoff ein
senoxydul entspricht, wenn di

	4.	5.	6.	7.	8.	9.
112	4,24016	5,30020	6,36024	7,42028	8,48032	9,54036

gen.

jener Menge Sauerstoff in Eisenoxyd verwandelt worden während die 11te Reihe den Sauerstoff anzeigt, der im Eisenoxydul enthalten ist. Zieht man jene Menge von 1,450 Grm. Eisenoxydul von 3,449 Grm. ab, so erhält man 1,999 Grm. Eisenoxyd.

Man kann auch dasselbe Resultat erhalten, wenn man die Gewichte der Verbindung von Eisenoxyd und von Eisenoxydul abgewogen hat, sondern nur weiß, daß dieselbe durch die Zersetzung mittelst Wasserstoffgas 2,506 Grm. reducirtes Eisen und 1,061 Grm. Wasser gegeben haben. Die Menge des Eisenoxyduls berechnet man dann wie vorher zu 1,450 Grm.; die Menge des Eisenoxyds hingegen findet man auf die Weise, daß man zuerst den Sauerstoff, welchen das Oxydul enthält, entzieht, oder aus der 2ten Reihe dieser XIV. Tafel zu 0,330 Grm. berechnet, oder jene 0,165 Grm. Sauerstoff, von welchen man in dem vorhergehenden Beispiele weiß, daß sie 1,450 Grm. Eisenoxydul in Oxyd verwandeln würden, verdoppelt. Diese Sauerstoffmenge zieht man von 0,943 Grm. ab, d. h. von der Sauerstoffmenge, welche das gebildete Wasser enthält. Die Sauerstoffmenge 0,613 Grm. Sauerstoff, welche das Eisenoxyd enthält, entsprechen nach der 12ten Reihe der XIV. Tafel 1,999 Grm. Eisenoxyd.

Hat man eine gewogene Menge einer Verbindung von Eisenoxydul und von Eisenoxyd durch Salpetersäure oxydirt, das Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt (S. 92.), so kann man aus der Gewichtszunahme, welche in Sauerstoff besteht,

Gefunden.	Gesucht.	1.	2
XV. Fluor. F.			
7) Fluorcalcium CaF	Fluorwasserstoff HF	0,50280	1,00
8) Kieselfluornatrium $\text{Na}^3\text{F}^3 + \text{Si}^2\text{F}^6$	Natrium 3 Na	0,24709	0,49
9) Fluornatrium NaF	Fluor F	0,44559	0,89

XVI. Gold. Au.

1) Goldoxydul Au O	Gold Au	0,96133	1,92
2) Goldoxydul Au O	Sauerstoff O	0,03867	0,07
3) Goldoxyd Au O ³	Gold Au	0,89232	1,78
4) Goldoxyd Au O ³	Sauerstoff O ³	0,10768	0,21
5) Gold Au	Goldoxyd Au O ³	1,12067	2,24
6) Gold Au	Goldchlorid Au Cl ³	1,53417	3,06

XVII. Jod. J.

1) Jodichte Säure JO ²	Jod J	0,88753	1,77
--------------------------------------	----------	---------	------

Durch die 15te Reihe der Tafel ersieht man die Menge Eisenoxyduls aus einer gefundenen Menge von Gold, wenn ersteres in einer Verbindung von Eisenoxyd und Eisenul durch eine Auflösung von Natriumgoldchlorid bestimmt will (S. 102.).

Bei einer Vergleichung der Zahlen der 10ten, 13ten, 14ten 15ten Reihe der XIV. Tafel ergibt sich, dafs bei der Bestimmung des Eisenoxyds und des Eisenoxyduls, in Verbindungen beider, bei der Methode das Oxydul zu bestimmen, man es in Oxyd verwandelt (10te Reihe), ein sehr grosser Fehler im Versuch einen grossen Fehler im Resultate hervorbringen mufs. Es findet dies in einem geringeren Grade bei der Bestimmung des Eisenoxyds durch Schwefelwasserstoffgas, und in einem noch geringeren bei der Bestimmung beider durch Silberpulver, und bei der Bestimmung des Eisenoxyduls durch Natriumgoldchlorid.

	4.	5.	6.	7.	8.	9.
283	3,35044	4,18805	5,02566	5,86327	6,70088	7,53849
59	2,86612	3,58265	4,29918	5,01571	5,73224	6,44877
100	9,35200	11,69000	14,02800	16,36600	18,70400	21,04200
799	3,79732	4,74665	5,69598	6,64531	7,59464	8,54397
862	8,75816	10,94770	13,13724	15,32678	17,51632	19,70586
196	1,90928	2,38660	2,86392	3,34124	3,81856	4,29588

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XV. Fluor. F.			
7) Fluorealcium CaF	Fluorwasserstoff HF	0,50280	1,00
8) Kieselfluornatrium $\text{Na}^3\text{F}^3 + \text{Si}^2\text{F}^6$	Natrium 3 Na	0,24709	0,8
9) Fluornatrium NaF	Fluor F	0,44559	0,9

XVI. Gold. Au.

1) Goldoxydul Au O	Gold Au	0,96133	1,92
2) Goldoxydul Au O	Sauerstoff O	0,03867	0,07

797

4.	5.	6.	7.	8.	9.
01120	2,51400	3,01680	3,51960	4,02240	4,52520
08836	1,23545	1,48254	1,72963	1,97672	2,22381
78236	2,22795	2,67354	3,11913	3,56472	4,01031
84532	4,80665	5,76799	6,72932	7,69065	8,65198
15468	0,19335	0,23201	0,27068	0,30935	0,34802
56928	4,46160	5,35392	6,24624	7,13856	8,03088
43072	0,53840	0,64608	0,75376	0,86144	0,96912
48268	5,60335	6,72402	7,84469	8,96536	10,08603
13668	7,67085	9,20502	10,73919	12,27336	13,80753
55013	4,43766	5,32519	6,21272	7,10026	7,98779

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XVIII. Iridium. Jr.			
1) Iridiumoxydul Jr O	Iridium Jr	0,92500	1,84
2) Iridiumoxydul Jr O	Sauerstoff O	0,07500	0,15
3) Iridiums sesquioxydul Jr O ³	Iridium Jr	0,89156	1,78
4) Iridiums sesquioxydul Jr O ³	Sauerstoff O ³	0,10844	0,21
5) Iridiumoxyd Jr O ²	Iridium Jr	0,86046	1,72
6) Iridiumoxyd Jr O ²	Sauerstoff O ²	0,13954	0,27
7) Iridiums sesquioxyd Jr O ³	Iridium Jr	0,80434	1,60
8) Iridiums sesquioxyd Jr O ³	Sauerstoff O ³	0,19566	0,38
9) Kaliumiridiumchlorid Jr Cl ⁴ + K Cl ²	Iridium Jr	0,40420	0,80
10) Ammoniumiridium- chlorid Jr Cl ⁴ + NH ³ Cl ² H ²	Iridium Jr	0,44232	0,88
11) Iridium Jr	Iridiumchlorid Jr Cl ⁴	1,71785	3,43

801

4.	5.	6.	7.	8.	9.
69998	4,62498	5,54998	6,47497	7,39997	8,32496
30002	0,37502	0,45002	0,52503	0,60003	0,67504
56624	4,45780	5,34936	6,24092	7,13248	8,02404
43376	0,54220	0,65064	0,75908	0,86752	0,97596
44183	4,30229	5,16275	6,02321	6,88366	7,74412
55817	0,69771	0,83725	0,97679	1,11634	1,25588
21735	4,02169	4,82603	5,63037	6,43470	7,23904
78265	0,97831	1,17397	1,36963	1,56530	1,76096
61680	2,02100	2,42520	2,82940	3,23360	3,63780
76928	2,21160	2,65392	3,09624	3,53856	3,98088
87220	8,58925	10,30710	12,02495	13,74280	15,46065

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XIX. Kalium. K.			
1) Kali KO	Kalium K	0,83048	15
2) Kali KO	Sauerstoff O	0,16952	0,3
3) Schwefelsaures Kali KO + SO ³	Kali KO	0,54067	15
4) Chlorkalium KCl ²	Kali KO	0,63257	15
5) Chlorkalium KCl ²	Kalium K	0,52534	15
6) Kohlensaures Kali KO + CO ²	Kali KO	0,68092	15
7) Salpetersaures Kali KO + NO ³	Kali KO	0,46562	0,9
8) Kaliumplatinchlorid PtCl ⁴ + KCl ²	Kali KO	0,19334	0,4
9) Kaliumplatinchlorid PtCl ⁴ + KCl ²	Chlorkalium KCl ²	0,30565	0,6
10) Platin Pt	Kali KO	0,47834	0,9

XX. Kiesel. Si.

1) Kieselsäure SiO ³	Kiesel Si	0,48050	0,9
2) Kieselsäure SiO ³	Sauerstoff O ³	0,51950	1,0

4.	5.	6.	7.	8.	9.
3,32194	4,15242	4,98290	5,81339	6,64387	7,47436
0,67806	0,84758	1,01710	1,18661	1,35613	1,52564
2,16268	2,70335	3,24402	3,78469	4,32536	4,86603
2,53028	3,16285	3,79542	4,42799	5,06056	5,69313
2,10136	2,62670	3,15204	3,67738	4,20272	4,72806
2,72368	3,40460	4,08552	4,76644	5,44736	6,12828
1,86248	2,32810	2,79372	3,25934	3,72496	4,19058
0,77336	0,96670	1,16004	1,35338	1,54672	1,74006
1,22260	1,52825	1,83390	2,13955	2,44520	2,75085
1,91336	2,39170	2,87004	3,34838	3,82672	4,30506
1,92200	2,40250	2,88300	3,36350	3,84400	4,32500
2,07800	2,59750	3,11700	3,63650	4,15600	4,67500
				51 *	

Gefunden.	Gesucht.	1.
XXI. Kobalt. Co.		
1) Kobaltoxyd Co O	Kobalt Co	0,78678 1,5
2) Kobaltoxyd Co O	Sauerstoff O	0,21322 0,4
3) Kobaltsuperoxyd Co O ³	Kobalt Co	0,71098 1,4
4) Kobaltsuperoxyd Co O ³	Sauerstoff O ³	0,28902 0,5
5) Kobalt Co	Kobaltoxyd Co O	1,27101 2,5

XXII. Kohle. C.

1) Kohlenoxyd CO	Kohle C	0,43323 0,9
2) Kohlenoxyd CO	Sauerstoff O	0,56677 1,1
3) Oxalsäure CO ³	Kohle C	0,33757 0,6
4) Oxalsäure CO ³	Sauerstoff O ³	0,66243 1,3
5) Kohlensäure CO ²	Kohle C	0,27651 0,55
6) Kohlensäure CO ²	Sauerstoff O ²	0,72349 1,44

805

	4.	5.	6.	7.	8.	9.
--	----	----	----	----	----	----

133	3,14710	3,93388	4,72066	5,50743	6,29421	7,08098
167	0,85290	1,06612	1,27934	1,49257	1,70579	1,91902
193	2,84391	3,55489	4,26587	4,97685	5,68782	6,39880
707	1,15609	1,44511	1,73413	2,02315	2,31218	2,60120
103	5,08404	6,35505	7,62606	8,89707	10,16808	11,43909

168	1,73290	2,16613	2,59936	3,03258	3,46581	3,89903
132	2,26710	2,83387	3,40064	3,96742	4,53419	5,10097
171	1,35028	1,68785	2,02542	2,36299	2,70056	3,03813
729	2,64972	3,31215	3,97458	4,63701	5,29944	5,96187
152	1,10603	1,38254	1,65905	1,93556	2,21206	2,48857
148	2,89397	3,61746	4,34095	5,06444	5,78794	6,51143

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XXII. Kohle. C.			
7) Kohlensäure CO^2	Kohlenoxyd CO	0,63825	1,2
8) Kohlensäure CO^2	Oxalsäure $\frac{1}{2}\text{CO}^3$	0,81913	1,6
9) Kohlensaure Kalkerde $\text{CaO} + \text{CO}^2$	Oxalsäure $\frac{1}{2}\text{CO}^3$	0,35803	0,7
10) Kohlens. Kalkerde $\text{CaO} + \text{CO}^2$	Kohlensäure CO^2	0,43708	0,8
11) Kohlens. Baryterde $\text{BaO} + \text{CO}^2$	Kohlensäure CO^2	0,22414	0,4

XXIII. Kupfer. Cu.

1) Kupferoxydul CuO	Kupfer Cu	0,88782	1,7
2) Kupferoxydul CuO	Sauerstoff O	0,11218	0,2
3) Kupferoxyd CuO	Kupfer Cu	0,79826	1,5
4) Kupferoxyd CuO	Sauerstoff O	0,20174	0,4
5) Kupferoxyd CuO	Kupferoxydul $\frac{1}{2}\text{CuO}$	0,89913	1,7
6) Erstes Schwefelkupfer CuS	Kupfer Cu	0,79733	1,5

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1475	2,55300	3,19125	3,82950	4,46775	5,10600	5,74425
5739	3,27652	4,09565	4,91478	5,73391	6,55304	7,37217
7409	1,43212	1,79015	2,14818	2,50621	2,86424	3,22227
1124	1,74832	2,18540	2,62248	3,05956	3,49664	3,93372
7242	0,89656	1,12070	1,34484	1,56898	1,79312	2,01726
6345	3,55126	4,43908	5,32690	6,21471	7,10253	7,99034
3655	0,44874	0,56092	0,67310	0,78529	0,89747	1,00966
9479	3,19305	3,99131	4,78958	5,58784	6,38610	7,18437
0521	0,80695	1,00869	1,21042	1,41216	1,61390	1,81563
9739	3,59652	4,49565	5,39478	6,29391	7,19304	8,09217
9199	3,18932	3,98665	4,78398	5,58131	6,37864	7,17597

Gefunden.	Gesucht.	1.	2
XXIII. Kupfer. Cu.			
7) Zweit. Schwefelkupfer CuS	Kupfer Cu	0,66296	1,32

XXIV. Lithium. L.

1) Lithion LO	Lithium L	0,44850	0,89
2) Lithion LO	Sauerstoff O	0,55150	1,10
3) Schwefelsaures Lithion LO+SO ^s	Lithion LO	0,26568	0,53
4) Kohlensaures Lithion LO+CO ²	Lithion LO	0,39610	0,79
5) Chlorlithium LCl ^s	Lithion LO	0,34605	0,69
6) Chlorlithium LCl ^s	Lithium L	0,15520	0,31
7) Phosphorsaures Natronlithion (2LO+PO ^s) +(2NaO+PO ^s)	Lithion 2LO	0,12381	0,24

XXV. Magnesium. Mg.

1) Talkerde MgO	Magnesium Mg	0,61293	1,22
--------------------	-----------------	---------	------



809

4.	5.	6.	7.	8.	9.
----	----	----	----	----	----

5184	3,31480	3,97776	4,64072	5,30368	5,96664
------	---------	---------	---------	---------	---------

79400	2,24250	2,69100	3,13950	3,58800	4,03650
20600	2,75750	3,30900	3,86050	4,41200	4,96350
06272	1,32840	1,59408	1,85976	2,12544	2,39112
58440	1,98050	2,37660	2,77270	3,16880	3,56490
38420	1,73025	2,07630	2,42235	2,76840	3,11445
52080	0,77660	0,93120	1,08640	1,24160	1,39680
19524	0,61905	0,74286	0,86667	0,99048	1,11429

15173	3,06466	3,67760	4,29053	4,90346	5,51640
-------	---------	---------	---------	---------	---------

Gefunden.

XXV. Magnesium.

2) Talkerde	Sau
MgO	C
3) Schwefels. Talkerde	Tal
$\text{MgO} + \text{SO}^3$	N
4) Phosphors. Talkerde	Tal
$2\text{MgO} + \text{PO}^3$	2
5) Phosphors. Talkerde	Kol
$2\text{MgO} + \text{PO}^3$	2N

XXVI. Mangan. Mn

1) Manganoxydul	Mai
MnO	N
2) Manganoxydul	Sau
MnO	C
3) Manganoxyd	Mai
MnO^3	N
4) Manganoxyd	Sau
MnO^3	C
5) Mangansuperoxyd	Mai
MnO^2	N
6) Mangansuperoxyd	Sau
MnO^2	C
7) Mangansäure	Mai
MnO^3	N

	4.	5.	6.	7.	8.	9.
20	1,54827	1,93534	2,32240	2,70947	3,09654	3,48360
45	1,36060	1,70075	2,04090	2,38105	2,72120	3,06135
13	1,46684	1,83355	2,20026	2,56697	2,93368	3,30039
730	3,03640	3,79550	4,55460	5,31370	6,07280	6,83190
720	3,10294	3,87867	4,65440	5,43014	6,20587	6,98161
280	0,89706	1,12133	1,34560	1,56986	1,79413	2,01839
256	2,79008	3,48760	4,18512	4,88264	5,58016	6,27768
744	1,20992	1,51240	1,81488	2,11736	2,41984	2,72232
089	2,53452	3,16815	3,80178	4,43541	5,06904	5,70267
011	1,46548	1,83185	2,19822	2,56459	2,93096	3,29733
360	2,14213	2,67766	3,21319	3,74872	4,28426	4,81979

Gefunden.

XXVI. Mangan. Mn

8) Mangansäure	Sau
MnO^3	C
9) Uebermangansäure	Ma
MnO^7	M
10) Uebermangansäure	Sau
MnO^7	C
11) Manganoxyd-Oxydul	Ma
$\text{MnO} + \text{MnO}^3$	3
12) Manganoxyd-Oxydul	Ma
$\text{MnO} + \text{MnO}^3$	1
13) Manganoxyd-Oxydul	Ma
$\text{MnO} + \text{MnO}^3$	3
14) Schwefelsaures Manganoxydul	Ma
$\text{MnO} + \text{SO}^3$	M

XXVII. Molybdän.

1) Molybdänoxydul	Mo
MoO	M
2) Molybdänoxydul	Sau
MoO	C
3) Molybdänoxyd	Mo
MoO^2	M
4) Molybdänoxyd	Sau
MoO^2	C

	4.	5.	6.	7.	8.	9.
140	1,85787	2,32234	2,78681	3,25128	3,71574	4,18021
115	1,98820	2,48525	2,98230	3,47935	3,97640	4,47345
385	2,01180	2,51475	3,01770	3,52065	4,02360	4,52655
132	3,72176	4,65220	5,58264	6,51308	7,44352	8,37396
134	4,13912	5,17390	6,20868	7,24346	8,27824	9,31302
133	4,55644	5,69555	6,83466	7,97377	9,11288	10,51 99
146	1,88328	2,35410	2,82492	3,29574	3,76656	4,23738

152	3,42736	4,28420	5,14105	5,99789	6,85473	7,71157
148	0,57264	0,71580	0,85895	1,00211	1,14527	1,28843
161	2,99815	3,74769	4,49723	5,24677	5,99630	6,74584
39	1,00185	1,25231	1,50277	1,75323	2,00370	2,25416

Gefunden.	Gesucht.	1.	2
XXVII. Molybdän. Mo.			
5) Molybdänsäure MoO ³	Molybdän Mo	0,66612	1,33
6) Molybdänsäure MoO ³	Sauerstoff O ³	0,33388	0,66
7) Erstes (graues) Schwefelmolybdän MoS ²	Molybdän Mo	0,59802	1,19
8) Zweites Schwefelmolybdän MoS ²	Molybdän Mo	0,49793	0,99
9) Molybdän Mo	Molybdänsäure MoO ³	1,50123	3,00

XXVIII. Natrium. Na.

1) Natron NaO	Natrium Na	0,74418	1,49
2) Natron NaO	Sauerstoff O	0,25582	0,51
3) Schwefelsaures Natron NaO + SO ³	Natron NaO	0,43819	0,87
4) Kohlensaures Natron NaO + CO ²	Natron NaO	0,58576	1,17
5) Chlornatrium NaCl ²	Natron NaO	0,53289	1,06

	4.	5.	6.	7.	8.	9.
--	----	----	----	----	----	----

36	2,66448	3,33059	3,99671	4,66283	5,32895	5,99507
64	1,33552	1,66941	2,00329	2,33717	2,67105	3,00493
06	2,39208	2,99010	3,58812	4,18614	4,78416	5,38218
79	1,99172	2,48965	2,98758	3,48551	3,98344	4,48137
69	6,00492	7,50615	9,00738	10,50861	12,00984	13,51107

53	2,97671	3,72089	4,46507	5,20925	5,95342	6,69760
47	1,02329	1,27911	1,53493	1,79075	2,04658	2,30240
57	1,75276	2,19095	2,62914	3,06733	3,50552	3,94371
28	2,34304	2,92880	3,51456	4,10032	4,68608	5,27184
67	2,13156	2,66445	3,19734	3,73023	4,26312	4,79601

Gefunden.	Gesucht.	1.	
XXVIII. Natrium. Na.			
6) Chlornatrium Na Cl ²	Natrium Na	0,39656	0,7
7) Chlorsilber Ag Cl ²	Kohlens. Natron Na O + C O ²	0,37193	0,7

XXIX. Nickel. Ni.

1) Nickeloxyd Ni O	Nickel Ni	0,78709	1,5
2) Nickeloxyd Ni O	Sauerstoff O	0,21291	0,4

XXX. Osmium. Os.

1) Osmiumoxydul Os O	Osmium Os	0,92561	1,8
2) Osmiumoxydul Os O	Sauerstoff O	0,07439	0,1
3) Osmiums sesquioxydul Os O ³	Osmium Os	0,89241	1,7
4) Osmiums sesquioxydul Os O ³	Sauerstoff O ³	0,10759	0,2
5) Osmiumoxyd Os O ²	Osmium Os	0,86152	1,7

	4.	5.	6.	7.	8.	9.
--	----	----	----	----	----	----

140	1,85787	2,32234	2,78681	3,25128	3,71574	4,18021
15	1,98820	2,48525	2,98230	3,47935	3,97640	4,47345
85	2,01180	2,51475	3,01770	3,52065	4,02360	4,52655
32	3,72176	4,65220	5,58264	6,51308	7,44352	8,37396
34	4,13912	5,17390	6,20868	7,24346	8,27824	9,31302
33	4,55644	5,69555	6,83466	7,97377	9,11288	10,51 99
46	1,88328	2,35410	2,82492	3,29574	3,76656	4,23738

52	3,42736	4,28420	5,14105	5,99789	6,85473	7,71157
48	0,57264	0,71580	0,85895	1,00211	1,14527	1,28843
61	2,99815	3,74769	4,49723	5,24677	5,99630	6,74584
39	1,00185	1,25231	1,50277	1,75323	2,00370	2,25416

- 6) C_2H_4
- 7) C_2H_6
- 8) C_2H_2
- 9) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$
- 10) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$

XXXL P

- 1) Palladium PdO
- 2) Palladium PdO
- 3) Palladium PdO_2
- 4) Palladium PdO_2
- 5) Kalk

4.	5.	6.	7.	8.	9.
66448	3,33059	3,99671	4,66283	5,32895	5,99507
33552	1,66941	2,00329	2,33717	2,67105	3,00493
39208	2,99010	3,58812	4,18614	4,78416	5,38218
99172	2,48965	2,98758	3,48551	3,98344	4,48137
00492	7,50615	9,00738	10,50861	12,00984	13,51107

97671	3,72089	4,46507	5,20925	5,95342	6,69760
02329	1,27911	1,53493	1,79075	2,04658	2,30240
75276	2,19095	2,62914	3,06733	3,50552	3,94371
34304	2,92880	3,51456	4,10032	4,68608	5,27184
13156	2,66445	3,19734	3,73023	4,26312	4,79601

XXIX.

1) Nickeloxy

Ni O

2) Nickeloxy

Ni O

XXX. Os

1) Osmiumoxy

Os O

2) Osmiumoxy

Os O

3) Osmiumsesqu

817

	4.	5.	6.	7.	8.	9.
--	----	----	----	----	----	----

68	1,58624	1,98280	2,37936	2,77592	3,17248	3,56904
79	1,48772	1,85965	2,23158	2,60351	2,97544	3,34737

26	3,14835	3,93543	4,72252	5,50961	6,29670	7,08378
74	0,85165	1,06457	1,27748	1,49039	1,70330	1,91622

682	3,70243	4,62803	5,55364	6,47925	7,40486	8,33046
318	0,29757	0,37197	0,44636	0,52075	0,59514	0,66954
724	3,56965	4,46206	5,35447	6,24688	7,13930	8,03171
276	0,43035	0,53794	0,64553	0,75312	0,86070	0,96829
155	3,41606	4,30758	5,16910	6,03061	6,89213	7,75364

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XXX. Osmium. Os.			
6) Osmiumoxyd OsO ²	Sauerstoff O ²	0,13848	0,276
7) Osmiumsäure OsO ⁴	Osmium Os	0,75672	1,513
8) Osmiumsäure OsO ⁴	Sauerstoff O ⁴	0,24328	0,486
9) Osmium Os	Osmiumsäure OsO ⁴	1,32149	2,642

XXXI. Palladium. Pd.

1) Palladiumoxydul PdO	Palladium Pd	0,86942	1,738
2) Palladiumoxydul PdO	Sauerstoff O	0,13058	0,261
3) Palladiumoxyd PdO ²	Palladium Pd	0,76901	1,538
4) Palladiumoxyd PdO ²	Sauerstoff O ²	0,23099	0,461
5) Kaliumpalladium- chlorür KCl ² + PdCl ²	Palladium Pd	0,32622	0,652
6) Palladium Pd	Palladiumchlorür PdCl ²	1,66480	3,329

819

	4.	5.	6.	7.	8.	9.
45	0,55394	0,69242	0,83090	0,96939	1,10787	1,24636
17	3,02689	3,78361	4,54033	5,29705	6,05378	6,81050
83	0,97311	1,21639	1,45967	1,70295	1,94622	2,18950
47	5,28596	6,60745	7,92894	9,25043	10,57192	11,89341

27	3,47770	4,34712	5,21654	6,08597	6,95539	7,82482
73	0,52230	0,65288	0,78346	0,91403	1,04461	1,17518
03	3,07604	3,84505	4,61406	5,38307	6,15208	6,92109
97	0,92396	1,15495	1,38594	1,61693	1,84792	2,07891
66	1,30488	1,63110	1,95732	2,28354	2,60976	2,93598
40	6,65920	8,32400	9,98880	11,65360	13,31840	14,98320

Phosphor.

Phosphorichte	Pl
PO	
Phosphurichte	Se
PO	
Phosphurichte Säure	Pl
Phosphurichte Säure	Se
Q^2	
Phosphorsäure	Pl
PO^3	
Phosphorsäure	Se
PO^3	
Phosphorsäure	U
PO^3	
Phosphorsäure	Pl
PO^3	
Phosphors. Baryterde	Pl
$2BaO + PO^3$	
Phosphors. Kalkerde	Pl
$2CaO + PO^3$	
Phosphors. Bleioxyd	Pl
$2PbO + PO^3$	
Phosphorsaures Sil- beroxyd (neutrales)	Pl
$2AgO + PO^3$	

4.	5.	6.	7.	8.	9.
18750	3,98438	4,78126	5,57813	6,37501	7,17188
81250	1,01562	1,21874	1,42187	1,62499	1,82812
26667	2,83334	3,40001	3,96668	4,53334	5,10001
73333	2,16666	2,59999	3,03332	3,46666	3,89999
75863	2,19828	2,63794	3,07760	3,51726	3,95691
24137	2,80172	3,36206	3,92240	4,48274	5,04309
20692	2,75865	3,31038	3,86211	4,41384	4,96557
10344	3,87930	4,65516	5,43102	6,20688	6,98274
27196	1,58995	1,90794	2,22593	2,54392	2,86191
22472	2,78090	3,33708	3,89326	4,44944	5,00562
96956	1,21195	1,45434	1,69673	1,93912	2,18151
94040	1,17550	1,41060	1,64570	1,88080	2,11590

Gefunden.

XXXV. Rhodium. I

6) Rhodium	Rho
R	R

XXXVI. Schwefel. I

1) Unterschweiflicht.Säure	Schw
SO^2	S
2) Unterschweiff. Säure	Sau
SO^2	C
3) Schweflichte Säure	Schw
SO^2	S
4) Schweflichte Säure	Sau
SO^2	C
5) Unterschweifelsäure	Schw
SO^3	S
6) Unterschweifelsäure	Sau
SO^3	C
7) Schwefelsäure	Schw
SO^3	S
8) Schwefelsäure	Sau
SO^3	C
9) Schwefels. Baryterde	Schw
$\text{BaO} + \text{SO}^3$	S
10) Schwefels. Baryterde	Unt
$2(\text{BaO} + \text{SO}^3)$	S

4.	5.	6.	7.	8.	9.
8,87140	8,58925	10,30710	12,02495	13,74280	15,46065
8,84800	4,81000	5,77201	6,73401	7,69601	8,65801
8,15200	0,19000	0,22799	0,26599	0,30399	0,34199
8,70714	4,63392	5,56070	6,48749	7,41427	8,34106
0,29286	0,36608	0,43930	0,51251	0,58573	0,65894
8,40468	4,25585	5,10702	5,95819	6,80936	7,66053
8,53920	4,42400	5,30880	6,19360	7,07840	7,96320
8,67368	4,59210	5,51052	6,42894	7,34736	8,26578
8,96364	3,70455	4,44546	5,18637	5,92728	6,66819
8,19776	3,99720	4,79664	5,59608	6,39552	7,19496
8,45148	4,31435	5,17722	6,04009	6,90296	7,76583

-
- 1) Unterschweiflic
 SO^2
 - 2) Unterschweif
 SO^2
 - 3) Schweflichte
 SO^2
 - 4) Schweflichte
 SO^2
 - 5) Unterschweife
 SO^3
 - 6) Unterschweifel
 SO^3
 - 7) Schwefelsäure
 SO^3
 - 8) Schwefelsäure
 SO^3

	4.	5.	6.	7.	8.	9.
90	8,07720	10,09650	12,11580	14,13510	16,15440	18,17370
87	2,67182	3,33978	4,00774	4,67569	5,34365	6,01160
13	1,32818	1,66022	1,99226	2,32431	2,65635	2,98840
36	2,00581	2,50726	3,00871	3,51016	4,01162	4,51307
64	1,99419	2,49274	2,99129	3,48984	3,98838	4,48693
64	1,78352	2,22939	2,67527	3,12115	3,56703	4,01291
36	2,21648	2,77061	3,32473	3,87885	4,43297	4,98709
18	1,60558	2,00697	2,40837	2,80976	3,21116	3,61255
82	2,39442	2,99303	3,59163	4,19024	4,78884	5,38745
91	0,55188	0,68985	0,82782	0,96579	1,10376	1,24173
65	0,82620	1,03275	1,23930	1,44585	1,65240	1,85895

Gefunden.

XXXVI. Schwefel.

24) Sechstes Schwefelkal.	Se
$K^2 S^6$	
25) Siebentes Schwefelk.	Se
KS^8	
26) Erst. Schwefelnatrium	Se
NaS	
27) Zweites Schwefelnat.	Se
NaS^2	
28) Schwefellithium	Se
LS	
29) Schwefelbaryum	Se
BaS	
30) Schwefelstrontium	Se
SrS	
31) Schwefelcalcium	Se
CaS	
32) Schwefelmagnesium	Se
MgS	
33) Schwefelaluminium	Se
AlS^3	
34) Schwefelberyllium	Se
BeS^3	
35) Schwefelthorium	Se
ThS	
36) Schwefelyttrium	Se
YS	

	4.	5.	6.	7.	8.	9.
55	2,59540	3,24425	3,89310	4,54195	5,19080	5,83965
38	2,68984	3,36230	4,03476	4,70722	5,37968	6,05214
16	1,63528	2,04410	2,45292	2,86174	3,27056	3,67938
11	2,32148	2,90185	3,48222	4,06259	4,64296	5,22333
39	2,84852	3,56065	4,27278	4,98491	5,69704	6,40917
39	0,76052	0,95065	1,14078	1,33091	1,52104	1,71117
34	1,07512	1,34390	1,61268	1,88146	2,15024	2,41902
03	1,76004	2,20005	2,64006	3,08007	3,52008	3,96009
62	2,23816	2,79770	3,35724	3,91678	4,47632	5,03586
18	2,55224	3,19030	3,82836	4,46642	5,10448	5,74254
56	1,90608	2,38260	2,85912	3,33564	3,81216	4,28868
789	0,85052	1,06315	1,27578	1,48841	1,70104	1,91367
80	1,33440	1,66800	2,00160	2,33520	2,66880	3,00240

Gefunden.

XXXVI. Schwefel.

37)	Erst. Schwefelcerium	S
	Ce S	
38)	Zweit. Schwefelcer.	S
	Ce S^2	
39)	Schwefelzirconium	S
	Zr S^2	
40)	Schwefelmangan	S
	Mn S	
41)	Erstes Schwefeleisen	S
	Fe S	
42)	Zweit. Schwefeleisen	S
	Fe S^2	
43)	Drittes Schwefeleisen	S
	(Schwefelkies)	
	Fe S^2	
44)	Schwefelzink	S
	Zn S	
45)	Erst. Schwefelkobalt	S
	Co S	
46)	Zweit. Schwefelkob.	S
	Co S^2	
47)	Drittes Schwefelkob.	S
	Co S^2	
48)	Erstes Schwefel-	S
	nickel	
	Ni S	

4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,64712	2,05890	2,47068	2,88246	3,29424	3,70602
2,04884	2,56105	3,07326	3,58547	4,09768	4,60989
1,67176	2,08970	2,50764	2,92558	3,34352	3,76146
1,47088	1,83860	2,20632	2,57404	2,94176	3,30948
1,48908	1,86135	2,23362	2,60589	2,97816	3,35043
1,88308	2,35385	2,82462	3,29539	3,76616	4,23693
2,17024	2,71280	3,25536	3,79792	4,34048	4,88304
1,33136	1,66420	1,99704	2,32988	2,66272	2,99556
1,41128	1,76410	2,11692	2,46974	2,82256	3,17538
1,79948	2,24935	2,69922	3,14909	3,59896	4,04883
2,08644	2,60805	3,12966	3,65127	4,17288	4,69449
0,85556	1,06945	1,28334	1,49723	1,71112	1,92501

Gefunden.	Gesucht.	1.
XXXVI. Schwefel. S.		
49) Zweit. Schwefelnickel Ni S	Schwefel S	0,35240 0,7
50) Schwefelcadmium Cd S	Schwefel S	0,22403 0,4
51) Erstes Schwefelblei Pb ⁺ S	Schwefel S	0,03740 0,0
52) Zweit. Schwefelblei Pb ⁺ S	Schwefel S	0,07210 0,1
53) Drittes Schwefelblei Pb S	Schwefel S	0,13450 0,2
54) Schwefelwismuth Bi S	Schwefel S	0,18488 0,3
55) Schwefeluran U S	Schwefel S	0,06907 0,1
56) Erst. Schwefelkupfer Cu S	Schwefel S	0,20267 0,4
57) Zweit. Schwefelkupf. Cu S	Schwefel S	0,33704 0,6
58) Schwefelsilber Ag S	Schwefel S	0,12955 0,2
59) Erst. Schwefelqueck- silber Hg S	Schwefel S	0,07361 0,1
60) Zweites Schwefel- quecksilber Hg S	Schwefel S	0,13713 0,2

	4.	5.	6.	7.	8.	9.
20	1,40960	1,76200	2,11440	2,46680	2,81920	3,17160
09	0,89612	1,12015	1,34418	1,56821	1,79224	2,01627
20	0,14960	0,18700	0,22440	0,26180	0,29920	0,33660
00	0,28840	0,36050	0,43260	0,50470	0,57680	0,64890
00	0,53800	0,67250	0,80700	0,94150	1,07600	1,21050
54	0,73952	0,92440	1,10928	1,29416	1,47904	1,66392
21	0,27628	0,34535	0,41442	0,48349	0,55256	0,62163
01	0,81068	1,01335	1,21602	1,41869	1,62136	1,82403
12	1,34816	1,68520	2,02224	2,35928	2,69632	3,03336
55	0,51820	0,64775	0,77730	0,90685	1,03640	1,16595
33	0,29444	0,36805	0,44166	0,51527	0,58888	0,66249
39	0,54852	0,68565	0,82278	0,95991	1,09704	1,23417

Jr S

64) Schwefelo

OS² (?)

65) Erstes Schw

Pt S

66) Zweit. Schw

Pt S²

67) Schwefelgo

Au S³

68) Erstes Schw

Sn S

69) Zweit. Schw

Sn S³

70) Drittes Schw

Sn S²

71) Schwefeltitar

Ti S²

222

	4.	5.	6.	7.	8.	9.
85	0,94380	1,17975	1,41570	1,65165	1,88760	2,12355
506	0,92808	1,16010	1,39212	1,62414	1,85616	2,08818
72	0,56096	0,70120	0,84144	0,98168	1,12192	1,26216
05	0,97740	1,22175	1,46610	1,71045	1,95480	2,19915
72	0,56096	0,70120	0,84144	0,98168	1,12192	1,26216
94	0,98392	1,22990	1,47588	1,72186	1,96784	2,21382
02	0,78136	0,97670	1,17204	1,36738	1,56272	1,75806
43	0,85924	1,07405	1,28886	1,50367	1,71848	1,93329
91	1,16388	1,45485	1,74582	2,03679	2,32776	2,61873
98	1,41464	1,76830	2,12196	2,47562	2,82928	3,18294
58	2,27944	2,84930	3,41916	3,98902	4,55888	5,12874
87	1,08916	1,36145	1,63374	1,90603	2,17832	2,45061
52	1,33136	1,66420	1,99704	2,32988	2,66272	2,99556

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XXXVI. Schwefel S.			
74) Dritt. Schwefelantim. Sb S ⁵	Schwefel S ⁵	0,38409	0,76
75) Erstes Schwefelwolf- ram WS ²	Schwefel S ²	0,25375	0,50
76) Zweit. Schwefelwolfr. WS ³	Schwefel S ³	0,33777	0,67
77) Erstes Schwefelmo- lybdän Mo S ²	Schwefel S ²	0,40199	0,80
78) Zweit. Schwefelmol. Mo S ³	Schwefel S ³	0,50207	1,00
79) Drittes Schwefelmol. Mo S ⁴	Schwefel S ⁴	0,57345	1,14
80) Erst. Schwefelvanadin VS ²	Schwefel S ²	0,31977	0,6
81) Zweit. Schwefelvan. VS ³	Schwefel S ³	0,41354	0,8
82) Schwefelchrom Cr S ³	Schwefel S ³	0,46169	0,9
83) Erst. Schwefelarsenik As ⁶ S	Schwefel S	0,03444	0
84) Zw. Schwefelarsenik As S ²	Schwefel S ²	0,29971	0
85) Dritt. Schwefelarsenik As S ³	Schwefel S ³	0,39097	0

	4.	5.	6.	7.	8.	9.
7	1,53636	1,92045	2,30454	2,68863	3,07272	3,45681
5	1,01500	1,26875	1,52250	1,77625	2,03000	2,28375
1	1,35108	1,68885	2,02662	2,36439	2,70216	3,03993
7	1,60796	2,00995	2,41194	2,81393	3,21592	3,61791
1	2,00828	2,51035	3,01242	3,51449	4,01656	4,51863
5	2,29380	2,86725	3,44070	4,01415	4,58760	5,16105
1	1,27908	1,59885	1,91862	2,23839	2,55816	2,87793
2	1,65416	2,06770	2,48124	2,89478	3,30832	3,72186
7	1,84676	2,30845	2,77014	3,23183	3,69352	4,15521
2	0,13776	0,17220	0,20664	0,24108	0,27552	0,30996
3	1,19884	1,49855	1,79826	2,09797	2,39768	2,69739
1	1,56388	1,95485	2,34582	2,73679	3,12776	3,51873

Gefunden.	Gesucht.	1.
XXXVL Schwefel. S.		
86) Viert.Schwefelarsenik AsS^4	Schwefel S^4	0,51689 1
87) Fünft. Schwefelarsen. AsS^{18}	Schwefel S^{18}	0,79389 1,
88) Schwefeltellur TeS^2	Schwefel S^2	0,33404 0,6
89) Schwefelselen SeS^2	Schwefel S^2	0,44857 0,8
90) Schwefelkiesel SiS^8	Schwefel S^8	0,68503 1,37
91) Schwefeltantal TaS^2	Schwefel S^2	0,25856 0,51
92) Schwefelkohle CS^2	Schwefel S^2	0,84035 1,69
93) Schwefelbor $\text{BS}^2(?)$	Schwefel S^2	0,74739 1,49
94) Schwefelwasserstoff HS	Schwefel S	0,94159 1,86

Bem

Die 10te Reihe dieser Tafel zeigt an, wie man aus der gefundenen Menge von schwefelsaurer Baryterde die Menge der unterschweiflichten Säure in einem unterschweiflichten Salze berechnen kann, wenn in demselben durch rauche Salpetersäure, oder durch Schmelzen mit salpetersaurem (mit chlorsaurem Kali die unterschweiflichte Säure vollständig in Schwefelsäure verwandelt worden ist (S. 387.). —

1) Selenichte Säure



Selen

Se

2) Selenichte Säure



Selen

3) Selensäure



4) Selensäure



5) Schwefelselen



f. N.

6) Schwefelselen



Sticksto

N

7) Selen



Sauerst

O

8) Selen



Stickst

N

7.	8.	9.
----	----	----

und 52ste Reihe
neu entdeckten
Sendorff's

		389	8,38000
		0,55111	0,62000
	0,21	6,47224	7,28127
	0,27310	6,02640	6,77970
0,70	6,09315	6,96360	7,83405
0,60910	6,54395	7,47880	8,41365

18	3,83422	4,47325	5,11229	5,75132
182	2,16578	2,52675	2,88771	3,24868
773	2,81728	3,28683	3,75638	4,22592
227	3,18272	3,71317	4,24362	4,77408
558	2,22670	2,59782	2,96894	3,34005

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XXXVIII. Silber. Ag.			
1) Silberoxyd AgO	Silber Ag	0,93111	1,86
2) Silberoxyd AgO	Sauerstoff O	0,06889	0,13
3) Chlorsilber AgCl ²	Silberoxyd AgO	0,80903	1,61
4) Chlorsilber AgCl ²	Silber Ag	0,75330	1,50
5) Schwefelsilber AgS	Silber Ag	0,87045	1,74
6) Schwefelsilber AgS	Silberoxyd AgO	0,93485	1,86

XXXIX. Stickstoff. N.

1) Stickstoffoxydul NO	Stickstoff N	0,63904	1,27
2) Stickstoffoxydul NO	Sauerstoff O	0,36096	0,72
3) Stickstoffoxyd NO ²	Stickstoff N	0,46955	0,93
4) Stickstoffoxyd NO ²	Sauerstoff O ²	0,53045	1,06
5) Salpetrichte Säure NO ³	Stickstoff N	0,37112	0,74

	4.	5.	6.	7.	8.	9.
333	3,72444	4,65555	5,58667	6,51778	7,44889	8,38000
567	0,27556	0,34445	0,41333	0,48222	0,55111	0,62000
709	3,23612	4,04515	4,85418	5,66321	6,47224	7,28127
990	3,01320	3,76650	4,51980	5,27310	6,02640	6,77970
135	3,48180	4,35225	5,22270	6,09315	6,96360	7,83405
155	3,73940	4,67425	5,60910	6,54395	7,47880	8,41365

711	2,55614	3,19518	3,83422	4,47325	5,11229	5,75132
289	1,44386	1,80482	2,16578	2,52675	2,88771	3,24868
364	1,87819	2,34773	2,81728	3,28683	3,75638	4,22592
136	2,12181	2,65227	3,18272	3,71317	4,24362	4,77408
335	1,48447	1,85558	2,22670	2,59782	2,96894	3,34005

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XL. Strontium. Sr.			
1) Strontianerde Sr O	Strontium Sr	0,84551	1,00
2) Strontianerde Sr O	Sauerstoff O	0,15449	0,00
3) Schwefelsaure Strontianerde Sr O + SO ²	Strontianerde Sr O	0,56360	1,00
4) Kohlensaure Strontianerde Sr O + CO ²	Strontianerde Sr O	0,70074	1,00
5) Salpetersaure Strontianerde Sr O + NO ⁵	Strontianerde Sr O	0,48877	0,97
6) Chlorstrontium Sr Cl ²	Strontianerde Sr O	0,65387	1,13
7) Chlorstrontium Sr Cl ²	Strontium Sr	0,55285	1,11

XLI. Tantal. Ta.

1) Tantaloxyd Ta O	Tantal Ta	0,92024	1
2) Tantaloxyd Ta O	Sauerstoff O	0,07976	0

	4.	5.	6.	7.	8.	9.
5	2,51553	3,14442	3,77330	4,40218	5,03106	5,65995
6	1,04595	1,30743	1,56892	1,83041	2,09190	2,35338
4	2,95405	3,69257	4,43108	5,16959	5,90810	6,64662
7	2,81836	3,52295	4,22754	4,93213	5,63672	6,34131
8	1,65744	2,07180	2,48616	2,90052	3,31488	3,72924
8	1,16784	1,45980	1,75176	2,04372	2,33568	2,62764
2	1,85736	2,32170	2,78604	3,25038	3,71472	4,17906
4	1,30872	1,63590	1,96308	2,29026	2,61744	2,94462
6	2,14648	2,68310	3,21972	3,75634	4,29296	4,82958
4	1,85352	2,31690	2,78028	3,24366	3,70704	4,17042
0	0,78480	0,98100	1,17720	1,37340	1,56960	1,76580
6	0,81448	1,01810	1,22172	1,42534	1,62896	1,83258

Salte

$\text{SrO} +$

vonetisi

lane

$\text{SrO} +$

salpeters

lianer

$\text{SrO} +$

Morsro

SrCl_2

Chlorstro

SrCl_2

LL Ta

Suloxyd

(20)

851

4.	5.	6.	7.	8.	9.
38204	4,22755	5,07306	5,91857	6,76408	7,60959
31796	0,77245	0,92694	1,08143	1,23592	1,39041
25440	2,81800	3,38160	3,94520	4,50880	5,07240
30296	3,50370	4,20444	4,90518	5,60592	6,30666
35508	2,44385	2,93262	3,42139	3,91016	4,39893
31548	3,26935	3,92322	4,57709	5,23096	5,88483
21140	2,76425	3,31710	3,86995	4,42280	4,97565

38095	4,60118	5,52142	6,44166	7,36190	8,28213
31905	0,39882	0,47858	0,55834	0,63810	0,71787

XLII.

- 1) Tellur
 TeO
- 2) Telluri
 TeO^{\cdot}
- 3) Tellurs.
 TeO^{s}
- 4) Tellursä
 TeO^{s}
- 5) Tellur
 Te
- 6) Schwefeli
 TeS^2

	4.	5.	6.	7.	8.	9.
83	3,53978	4,42472	5,30966	6,19461	7,07955	7,96450
17	0,46022	0,57528	0,69034	0,80539	0,92045	1,03550

26	3,20168	4,00210	4,80252	5,60294	6,40336	7,20378
74	0,79832	0,99790	1,19748	1,39706	1,59664	1,79622
40	2,91120	3,63900	4,36680	5,09460	5,82240	6,55020
60	1,08880	1,36100	1,63320	1,90540	2,17760	2,44980
02	4,99736	6,24670	7,49604	8,74538	9,99472	11,24406
88	2,66384	3,32980	3,99576	4,66172	5,32768	5,99364
03	3,32804	4,16005	4,99206	5,82407	6,65608	7,48809

XLIV. T

1) Titansäure



2) Titansäure



3) Schwefeltit:



XLV. Ur

1) Uranoxydul



2) Uranoxydul



3) Uranoxyd



	4.	5.	6.	7.	8.	9.
493	3,52657	4,40821	5,28986	6,17150	7,05314	7,93479
507	0,47343	0,59179	0,71014	0,82850	0,94686	1,06521
578	2,41171	3,01463	3,61756	4,22019	4,82342	5,42634
622	1,58829	1,98537	2,38244	2,77951	3,17658	3,57366
626	2,85368	3,56710	4,28052	4,99394	5,70736	6,42078
629	3,85772	4,82215	5,78658	6,75101	7,71544	8,67987
671	0,14228	0,17785	0,21342	0,24899	0,28456	0,32013
673	3,79031	4,73788	5,68546	6,63304	7,58062	8,52819
727	0,20969	0,26212	0,31454	0,36696	0,41938	0,47181
834	4,07112	5,08890	6,10668	7,12446	8,14224	9,16002

Gefunden.	Gesucht.	
XLVI. Vanadin. V.		
1) Vanadinsuboxyd VO	Vanadin V	0,89
2) Vanadinsuboxyd VO	Sauerstoff O	0,10
3) Vanadinoxyd VO ²	Vanadin V	0,81
4) Vanadinoxyd VO ²	Sauerstoff O ²	0,19
5) Vanadinsäure VO ³	Vanadin V	0,76
6) Vanadinsäure VO ³	Sauerstoff O ³	0,24

XLVII. Wasserstoff. H.

1) Wasser HO	Sauerstoff O
2) Wasser HO	Wasserstoff H
3) Chlorwasserstoff HCl	Wasserstoff H
4) Bromwasserstoff HBr	Wasserstoff H
5) Jodwasserstoff HJ	Wasserstoff H

	4.	5.	6.	7.	8.	9.
314	3,58152	4,47690	5,37228	6,26766	7,16304	8,05842
386	0,41848	0,52310	0,62772	0,73234	0,83696	0,94158
174	3,24232	4,05290	4,86348	5,67406	6,48464	7,29522
326	0,75768	0,94710	1,13652	1,32594	1,51536	1,70478
135	2,96180	3,70225	4,44270	5,18315	5,92360	6,66405
365	1,03820	1,29775	1,55730	1,81685	2,07640	2,33595

566	3,55555	4,44444	5,33333	6,22222	7,11110	7,99999
334	0,44445	0,55556	0,66667	0,77778	0,88890	1,00001
226	0,10968	0,13710	0,16452	0,19194	0,21936	0,24678
780	0,05040	0,06300	0,07560	0,08820	0,10080	0,11340
355	0,03140	0,03925	0,04710	0,05495	0,06280	0,07065

8) Schw

H_2S

9) Selen

H_2Se

10) Tellu

H_2Te

11) Ammon

H_3N

12) Chlorwa

moniak

13) Ammon

chlorid

$\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

14) Platin

Pt

15) Phosphor

H_3P

16) Arsenikwa

H_3As

	4.	5.	6.	7.	8.	9.
201	0,20268	0,25335	0,30402	0,35469	0,40536	0,45603
935	0,14580	0,18225	0,21870	0,25515	0,29160	0,32805
526	0,23368	0,29210	0,35052	0,40894	0,46736	0,52578
383	0,09844	0,12305	0,14766	0,17227	0,19688	0,22149
572	0,06096	0,07620	0,09144	0,10668	0,12192	0,13716
368	0,69824	0,87280	1,04736	1,22192	1,39648	1,57104
090	1,28120	1,60150	1,92180	2,24210	2,56240	2,88270
076	0,30768	0,38460	0,46152	0,53844	0,61536	0,69228
170	0,69560	0,86950	1,04340	1,21730	1,39120	1,56510
136	0,34848	0,43560	0,52272	0,60984	0,69696	0,78408
490	0,15320	0,19150	0,22980	0,26810	0,30640	0,34470
848	0,98464	1,23080	1,47696	1,72312	1,96928	2,21544

Gefunden.	Gesucht.	I.	2
XLVII. Wasserstoff. H.			
15) Zw. Kohlenwasserst. H^4C^2	Wasserstoff H^4	0,14036	0,2

XLVIII. Wismuth. Bi.			
1) Wismuthoxyd BiO	Wismuth Bi	0,89867	1
2) Wismuthoxyd BiO	Sauerstoff O	0,10133	0

XLIX. Wolfram. W.			
1) Wolframoxyd WO^2	Wolfram W	0,85541	
2) Wolframoxyd WO^2	Sauerstoff O^2	0,14459	
3) Wolframsäure WO^3	Wolfram W	0,79773	
4) Wolframsäure WO^3	Sauerstoff O^3	0,20227	

L. Yttrium. Y.			
1) Yttererde YO	Yttrium Y	0,80073	
2) Yttererde YO	Sauerstoff O	0,19927	

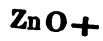
	1.	5.	6.	7.	8.	9.
--	----	----	----	----	----	----

	1.	5.	6.	7.	8.	9.
08	0,56144	0,70180	0,84216	0,98252	1,12288	1,26324

	1.	5.	6.	7.	8.	9.
02	3,59470	4,49337	5,39204	6,29072	7,18939	8,08807
98	0,40530	0,50663	0,60796	0,70928	0,81061	0,91193

	1.	5.	6.	7.	8.	9.
622	3,42163	4,27704	5,13245	5,98786	6,84326	7,69877
378	0,57837	0,72296	0,86755	1,01214	1,15674	1,30123
320	3,19094	3,98867	4,78641	5,58414	6,38188	7,17961
380	0,80906	1,01133	1,21359	1,41586	1,61812	1,82039

	1.	5.	6.	7.	8.	9.
220	3,20293	4,00366	4,80440	5,60513	6,40586	7,20660
80	0,79707	0,99634	1,19560	1,39487	1,59414	1,79340



LII. Zi

- 1) Zinnoxid
 SnO
- 2) Zinnoxid
 SnO
- 3) Zinnoxid
 SnO^2
- 4) Zinnoxid
 SnO^2
- 5) Zinnoxid
 SnO^2
- 6) Schwefelzinn
 SnS^2
- 7) Schwefelzinn
 SnS^2

	4.	5.	6.	7.	8.	9.
85	3,20513	4,00641	4,80769	5,60897	6,41026	7,21154
15	0,79487	0,99359	1,19231	1,39103	1,58974	1,78846
09	2,00412	2,50515	3,00618	3,50721	4,00824	4,50927

85	3,52113	4,40141	5,28169	6,16197	7,04226	7,92254
15	0,47887	0,59859	0,71831	0,83803	0,95774	1,07746
849	3,14466	3,93082	4,71698	5,50315	6,28931	7,07547
151	0,85534	1,06918	1,28302	1,49685	1,71069	1,92453
924	3,57232	4,46540	5,35848	6,25156	7,14464	8,03772
902	2,58536	3,23170	3,87804	4,52438	5,17072	5,81706
275	2,93700	3,67125	4,40550	5,13975	5,87400	6,60825
645	3,28860	4,11075	4,93290	5,75505	6,57720	7,39935

Gefunden.	Gesucht.	1.	2
LII. Zinn. Sn.			
9) Quecksilberchlorür 2 Hg Cl	Zinnoxidul Sn O	0,28084	0,56
10) Quecksilberchlorür 2 Hg Cl	Zinnchlorür Sn Cl ²	0,39604	0,79

Ben

Die Reihen 9 und 10 dieser Tafel beziehen sich auf was S. 247. über die Bestimmung des Zinnoxiduls und Zinnchlorürs, wenn diese mit Zinnoxid und mit Zinnchlor

LIII. Zirconium. Zr.

1) Zirconerde Zr O ³	Zirconium Zr	0,73695	1,47
2) Zirconerde Zr O ³	Sauerstoff O ³	0,26305	0,52

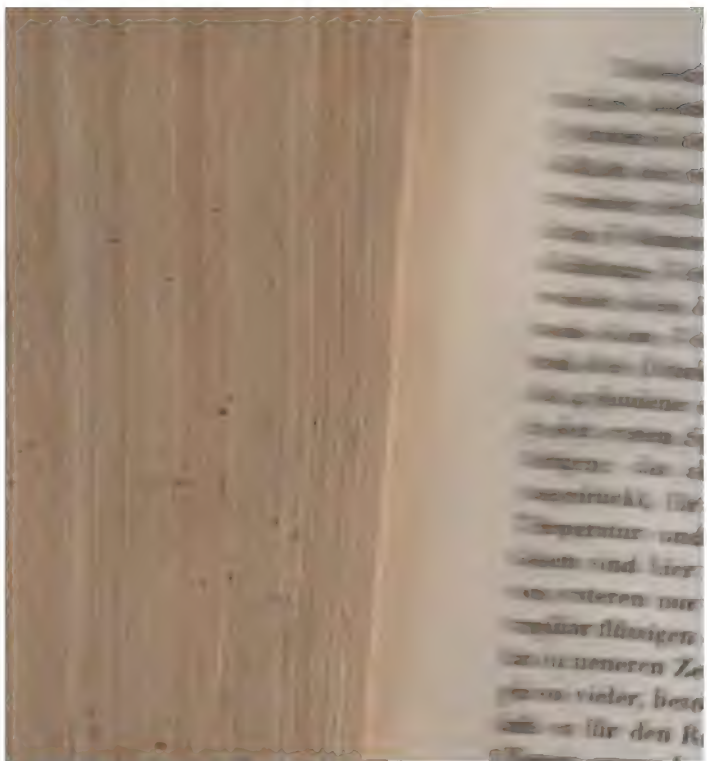
4.	5.	6.	7.	8.	9.
----	----	----	----	----	----

2	1,12336	1,40420	1,68504	1,96588	2,24672	2,52756
2	1,58416	1,98020	2,37624	2,77228	3,16832	3,56436

gen.

men vorkommen, gesagt worden ist. Aus einer erhaltenen Menge von Quecksilberchlorür kann man hiernach die Menge des Zinnoxiduls und Zinnchlorürs berechnen.

66	2,94781	3,68476	4,42171	5,15865	5,89560	6,63255
14	1,05219	1,31524	1,57829	1,84135	2,10440	2,36745



Spalte aufgeführten Körper, einfache wie zusammengesetzte, hat man sich als in den gasförmigen Zustand versetzt zu denken. Was die einfachen unter ihnen betrifft, so sind von denselben bis jetzt nur Arsenik, Brom, Chlor, Jod, Phosphor, Quecksilber, Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und Wasserstoff für sich im gasförmigen Zustande gewägt worden; das specifische Gewicht des Gases vom Antimon, Bor, Chrom, Fluor, Kiesel, Kohle, Selen, Titan und Zinn hat man blofs aus dem ihrer gasigen Verbindungen mit anderen Körpern nach mehr oder weniger triftigen Gründen der Wahrscheinlichkeit festzusetzen gesucht, und es ist also möglich, dafs künftige Untersuchungen hierin noch Manches ändern werden. Auch unter den zusammengesetzten Substanzen befinden sich mehrere, die entweder rein hypothetisch sind, oder die noch nicht für sich dargestellt wurden, oder, wenn dies auch der Fall war, die man wenigstens noch nicht in Gasgestalt versetzt und gewägt hat.

. Spalte II. Bestandtheile eines Volums der zusammengesetzten Gase. Diese Bestandtheile sind hier in Raumtheilen angegeben. Alle vor den Symbolen der Elemente stehenden Zahlen bedeuten also Volume oder Maafse, nicht, wie sonst, Atomengewichte.

Die Zusammensetzung einiger Verbindungen, wie sie in dieser Spalte in Volumtheilen angegeben ist, wird man verschieden finden von der, wie man sie gewöhnlich in Atomgewichten angiebt. Der Grund hiervon ist folgender: Bisher glaubte man annehmen zu dürfen, dafs die specifischen Gewichte der elementaren Gase, d. h. die absoluten Gewichte derselben bei Gleichheit des Volums, des Drucks und der Temperatur, proportional seien den Atomgewichten, oder anders ausgedrückt, dafs gleiche Volume der in Gasgestalt versetzten Elemente, bei gleichem Druck und gleicher Temperatur, auch stets eine gleiche Anzahl von Atomen derselben enthalten. In dieser An-

nahme würden sich die Mengen der Atome, welche in irgend zwei Gasvolumen von verschiedener Größe enthalten sind, geradezu wie die Größe dieser Volume verhalten. So lange man nur das specifische Gewicht für gewöhnlich gasförmigen Elemente Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Chlor kannte, hatte man keinen Grund, von dieser einfachen Hypothese abzugeben; ja man war sogar berechtigt, dieselbe bei der Bestimmung des Wasserstoffatoms als Richtschnur anzunehmen, und ihr gemäß, weil der Wasserdampf aus zwei Volumen Wasserstoffgas und einem Volum Sauerstoffgas besteht, auch das Wasser als zusammengesetzt aus zwei Atomen Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff zu betrachten, wiewohl man es, nach dem Beispiele der englischen Chemiker, eben so gut als bestehend aus gleicher Atomenzahl von beiden Elementen ansehen könnte, wenn man das Wasserstoffatom doppelt so schwer annähme, als es gewöhnlich geschieht.

Neuere Wägungen einiger nicht permanenten elementaren Gase, von Dumas und Mitscherlich unternommen, haben indess gezeigt, daß jene Hypothese nicht mehr haltbar sei, oder wenigstens, daß man, um sie aufrecht zu halten, sehr gezwungene Umänderungen mit den Atomengewichten vornehmen müßte. Es hat sich nämlich ergeben, daß das Schwefelgas 3 Mal, das Phosphor- und Arsenikgas 2 Mal, und das Quecksilbergas $\frac{1}{2}$ Mal so schwer ist, als es die eben erwähnte Hypothese vermuthen ließe. Wollte man nun beim Schwefel noch jetzt das Atomgewicht als gleich dem Gewichte eines Volums betrachten, so wäre man genöthigt, die Schwefelsäure aus einem Atom Schwefel und neun Atomen Sauerstoff bestehen zu lassen. Dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft ist es also angemessener, zwischen dem Atomengewicht der Elemente und ihrem specifischen Gewichte in Gasgestalt einen Unterschied zu machen, also anzunehmen, daß bei Gleichheit des Vo-

lums, des Drucks und der Temperatur, die elementaren Gase nicht sämmtlich gleichviel Atome enthalten, wie man es für die zusammengesetzten Gase schon immer hat thun müssen. Nimmt man z. B. an, daßs bei 0° C. und 0,76 Meter Barometerstand in einem Cubikcentimeter Sauerstoffgas 100 Sauerstoffatome befindlich sind, so würde man sagen müssen: Unter gleichen Umständen sind in 1 Cubikcentimeter Schwefelgas 300 Schwefelatome, in 1 Cubikcentimeter Phosphor- oder Arsenikgas 200 Phosphor- oder Arsenikatome, und in 1 Cubikcentimeter Quecksilbergas 50 Quecksilberatome. Unterstützt wird diese atomistische Ansicht dadurch, daßs, so weit die bisherige Erfahrung reicht, die beobachteten specifischen Gewichte der elementaren Gase, in Fällen, wo sie nicht mit den aus den Atomengewichten direct berechneten zusammenfallen, wirklich immer sehr nahe ganze Multipla oder Submultipla von ihnen sind.

Dieser letzte Umstand erlaubt auch jetzt noch, die specifischen Gewichte der in Gas verwandelten Elemente aus ihren Atomengewichten abzuleiten, und zwar mit größerer Genauigkeit, als sie direct durch Wägungen festzustellen sind, sobald man nur durch Versuche die ganze Zahl ermittelt hat, mit welcher das Atomgewicht zu multipliciren oder dividiren ist. Man findet dadurch zunächst das specifische Gewicht des elementaren Gases gegen das des Sauerstoffgases als Einheit, weil bei den Atomgewichten das des Sauerstoffs als Einheit genommen ist; man braucht es aber nur mit dem specifischen Gewichte des Sauerstoffgases, wie es gegen das zur Einheit angenommene der atmosphärischen Luft bestimmt ist, d. h. mit 1,1026 zu multipliciren, um das des elementaren Gases ebenfalls in Bezug auf dieselbe Einheit zu erhalten. Auf diese Weise sind fast alle in der Tafel enthaltenen specifischen Gewichte der elementaren Gase festgestellt, mit Ausnahme der vom Sauerstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgas, für welche nur die Resultate der sehr genauen

Wägungen von Berzelius und Berthollet z. S. 11. angegeben sind.

Für die Elemente Bor., Carbon, Fluor, Kies., Kohle, Titan und Zinn, welche man für sich nicht im gasförmigen Zustande her darstellen konnte, denn wägen können, sind, in Ermangelung anderer Anhaltspunkte, die specifischen Gewichte für Gas einstweilen direct dem Atomengewichte proportional gesetzt. Dagegen ist das Antimongas äquivalent zu dem angenommen, wie es sich aus dem Atomgewicht ergibt, weil dies, in Analogie mit dem Arsenigase, die beste Wahrscheinlichkeit für sich hat. Antimonsele. Selengas nur halb so schwer angenommen, wie es aus dem Atomgewichte hervorgeht, weil damit der Bedarf der selenichten Säure die einfachste Zusammensetzung bekommt. Beide Annahmen sind natürlich für jetzt nur Hypothesen.

Aus dieser Spalte ersieht man nun übereinstimmend, entweder in Wirklichkeit oder der wahrscheinlichen Hypothese nach, ein Volum eines zusammengesetzten Gases an Volumen seiner Bestandtheile enthält: und von diese Bestandtheile wiederum zusammengesetzt sind, so führt man gleichergestalt, wie viele Volume an denselben Gasen zur Bildung sowohl dieser Bestandtheile, als auch des aus ihrer Verbindung entstandenen Gases beigetragen haben. So findet man z. B., daß ein Volum Cyanwasserstoff enthält an näheren Bestandtheilen ein halbes Volum Cyangas und ein halbes Volum Wasserstoffgas, und an entfernteren Bestandtheilen ein halbes Volum Stickstoffgas, ein halbes Volum Kohlengas und ein halbes Volum Wasserstoffgas. Eben so sieht man, daß ein Volum vom Gase der wasserfreien Schwefelsäure einschließt entweder $\frac{1}{2}$ Volum Schwefel und $\frac{1}{2}$ Volum Sauerstoff, oder 1 Volum schweflichter Säure und $\frac{1}{2}$ Volum Sauerstoff. Ein ferneres Beispiel liefert das Aethergas; ein Volum desselben besteht entweder aus

2 Volumen Kohlengas, 5 Volumen Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ Volum Sauerstoffgas, oder aus 2 Volumen Aetherin und 1 Volum Wassergas, oder aus 1 Volum Aethyl und $\frac{1}{2}$ Volum Sauerstoffgas.

Es ist jedoch zu bemerken, daß bei den Gasen der sogenannten organischen Substanzen, wie Aether, Alkohol u. s. w., die in der Kolumne angegebene binäre Zusammensetzung nur hypothetisch ist, wenn man auch die beiden nach einer solchen Zusammensetzung vorhandenen Stoffe wirklich im gasförmigen Zustande kennt und gewogen hat. Schon bei unorganischen Verbindungen können wir über die Vereinigungsart der Elemente in denselben nur Vermuthungen aufstellen, und dies muß bei organischen Verbindungen in noch höherem Maasse der Fall sein, als wir diese wohl in die angegebenen Bestandtheile zerfallen, fast nie aber wieder aus denselben zusammensetzen können. Die aufgestellten binären Zusammensetzungen der organischen Gase hat man demnach nur als ein für anderweitige Vergleichen nützlich Bild anzusehen. Für ihre Richtigkeit spricht nicht, daß die nach ihnen berechneten specifischen Gewichte mit den beobachteten übereinstimmen; denn es lassen sich unzählige solcher Zusammensetzungen aufstellen, die alle dieselbe Eigenschaft besitzen, und selbst die unmittelbare Zusammensetzung dieser Gase aus ihren Elementen führt immer zu gleichem Resultat. Wenn man z. B. das specifische Gewicht des Kohlengases zwei Mal, das des Wasserstoffgases fünf Mal, und das des Sauerstoffgases ein halbes Mal nimmt, so giebt die Summe dieser Producte das specifische Gewicht des Aethergases eben so gut, wie wenn man zum doppelten specifischen Gewicht des Aetherins oder ölbildenden Gases das einfache des Wassers addirt, oder dem einfachen specifischen Gewicht des Aethyls das halbe des Sauerstoffgases hinzuffügt.

Für die atmosphärische Luft, welche nur als

ein Gemenge angesehen werden darf, ist keine Zusammensetzung angegeben. Nach Brunner enthält sie 0,200 Volumen Sauerstoff und 0,791 Vol. Stickstoff, von welchen letzteren, nach Saussure, im Freien durchschnittlich 0,00415 Vol. Kohlensäure abzuziehen sind. Die Zimmerluft, die immer etwas reicher an Kohlensäure ist, als die freie Luft, kann man also im trockenen Zustande ansehen als bestehend aus: 0,209 Volumen Sauerstoffgas, 0,786 Vol. Stickstoffgas und 0,005 Vol. Kohlensäure. Ein solches Gemenge ist es beiläufig, auf dessen specifisches Gewicht die specifischen Gewichte der übrigen Gase bezogen worden sind, da man, wie es scheint, die Luft bei dergleichen Wägungen nie von der Kohlensäure befreit hat. Diese Beimengung hat zwar nur einen geringen Einfluss auf das specifische Gewicht der Luft, denn wenn man das einer trockenen Luft mit 0,5 Volumprocenten Kohlensäure, wie bisher geschehen, $= 1$ setzt, wird das der kohlensäurefreien Luft $= 0,99737$; der Einfluss wird aber bedeutend, wenn man aus den specifischen Gewichten der Bestandtheile der Luft die Menge derselben berechnen will. — Nimmt man an, die Luft enthalte keine Kohlensäure, so findet man durch eine solche Rechnung als Bestandtheile derselben: 0,18957 Vol. Sauerstoffgas und 0,81043 Vol. Stickstoffgas; nimmt man aber 0,005 Vol. Kohlensäure in der Luft an, so findet man die übrigen 0,995 Vol. bestehend aus: 0,2102 Vol. Sauerstoff und 0,7848 Vol. Stickgas, ein Verhältniss, das, wie man sieht, sehr nahe mit der Erfahrung übereinstimmt.

Noch verdient gesagt zu werden, weshalb in dieser Spalte sehr häufig da, wo die Volummengen der Bestandtheile eines Volums vom zusammengesetzten Gase Bruchzahlen sind, diese Brüche nicht auf die kleinste Form zurückgeführt, sondern immer mit gleichen Nennern angegeben wurden. Dies geschah aus keinem andern Grunde, als um die Uebersicht der Verhältnisse zu erleichtern. Daraus z. B., dass beim Phosphorchlorid angegeben ist,

ein Volum desselben enthalte $\frac{1}{6}$ Volum Phosphor und $\frac{10}{6}$ Volum Chlor, ersieht man sogleich auf den ersten Blick, daß hier Phosphor und Chlor, dem Volume nach, im Verhältniß wie 1:10 stehen, und daß 1 Vol. Phosphorgas mit 10 Vol. Chlorgas, also 11 Volume Bestandtheile, nach ihrer chemischen Verbindung 6 Vol. Phosphorchloridgas geben. Diese leichte Uebersicht würde aber verloren gegangen sein, wenn man als Zusammensetzung eines Volums Phosphorchloridgases angegeben hätte: $\frac{1}{6}$ Volum Phosphorgas und $\frac{5}{3}$ Vol. Chlorgas, was sonst natürlich eben so richtig gewesen wäre.

Spalte III. Verdichtungsverhältnisse. Diese Spalte enthält ein den zusammengesetzten Gasen eigenthümliches Element, welches zwischen zwei, den Gewichtsverhältnissen ihrer Bestandtheile nach, völlig gleich zusammengesetzten Verbindungen einen wesentlichen Unterschied feststellen kann, nämlich das Verhältniß des Raumes, den die Bestandtheile eines Gases zusammengekommen vor und nach ihrer Verbindung einnehmen. Dies Verhältniß ist in der vorliegenden Tafel schlecht-hin Verdichtungsverhältniß genannt, weil in der That in den meisten Fällen die Bestandtheile zusammengekommen vor ihrer chemischen Vereinigung einen größeren Raum einnehmen als nachher, folglich eine wirkliche Verdichtung statt findet. Es kommen indess auch Fälle vor, wo die Bestandtheile zusammengekommen vor ihrer Verbindung einen kleineren Raum erfüllen als nachher, wo also eine Verdünnung statt findet. Mit Gewißheit hat die Erfahrung bisher erst einen solchen Fall, den beim Gase des Zinnobers, kennen gelehrt, wo eine Ausdehnung im Verhältniß wie 7:9 statt findet. Ist das für das Kohlengas hypothetisch angenommene specifische Gewicht richtig, so würde eine ähnliche Verdünnung auch bei dem Schwefelkohlenstoff statt finden. Es verdient bemerkt zu werden, daß bei den festen Verbindungen, bei denen sich auch, wiewohl

viel geringere Volumveränderungen in der Summe der Bestandtheile vor und nach ihrer Vereinigung darbieten, auch dergleichen Verdünnungen vorkommen; nach Boullay, z. B. beim Quecksilberjodür, Quecksilberjodid und Bleijodid. Die Erscheinungen sind hier aber verwickelter, da sie mit der Krystallform der Bestandtheile und ihrer Verbindung im Zusammenhange stehen.

Die angegebenen Verdichtungs-Verhältnisse beziehen sich, wie auch schon gesagt, immer nur auf die Bestandtheile zusammengenommen, nicht auf dieselben einzeln betrachtet. Die Summe der Bestandtheile wird, mit Ausnahme der beiden eben angeführten Fälle, immer verdichtet, die einzelnen Bestandtheile aber können dabei entweder verdichtet werden oder unverdichtet bleiben, oder verdünnt werden. Beim Gase der wasserfreien Schwefelsäure haben die Bestandtheile zusammengenommen eine Verdichtung im Verhältniß wie 10 : 6 erlitten, das Sauerstoffgas aber ist nur im Verhältniß wie 9 : 6 verdichtet, das Schwefelgas hingegen im Verhältniß wie 1 : 6 verdünnt worden; beim Schwefelwasserstoffgas hat das Schwefelgas dieselbe Verdünnung erlitten, das Wasserstoffgas aber ist unverdichtet geblieben. Bei den Gasen, deren binäre Bestandtheile wiederum zusammengesetzt sind, wie z. B. beim Aether und Alkohol, bezieht sich das angegebene Verdichtungs-Verhältniß nicht auf die entfernten sondern auf die näheren Bestandtheile, und zwar auch hier auf ihre Summe. Je nach der binären Zusammensetzung, die man für ein solches Gas aufgestellt hat, ist auch die Verdichtung verschieden. Betrachtet man das Alkoholgas als bestehend aus Aetherin und Wassergas, so ist das Verdichtungs-Verhältniß 2 : 1; sieht man es aber als zusammengesetzt aus Aether und Wasser an, so ist das Verdichtungs-Verhältniß 1 : 1, oder es hat bei dem Acte der Verbindung keine Verdichtung statt gefunden. Will man bloß die Verdichtungen oder Ver-

dünnungen der Elemente des Alkoholgases in Betracht ziehen, so hat man $C^1H^3O\frac{1}{2}$, und daraus geht hervor, daß das Kohlengas unverdichtet geblieben, das Wasserstoffgas drei Mal verdichtet, und das Sauerstoffgas zwei Mal verdünnt worden ist.

Schon vorhin wurde bemerkt, daß der Verdichtungsgrad der Bestandtheile einen Unterschied zwischen zwei zusammengesetzten Gasen feststellen könne, die sonst in der Natur und dem Mengenverhältniß ihrer Bestandtheile nicht verschieden sind. Ein solches Beispiel bietet das Aetherin oder ölbildende Gas und das Gas von Faraday's Quadricarburet dar. Beide bestehen in dem Verhältnisse 1:2 aus Kohlengas und Wasserstoffgas, allein das Quadricarburet schließt von diesen beiden elementaren Gasen ein doppelt so großes Volum ein, als das ölbildende Gas, und daher ist beim ersteren das Verdichtungs-Verhältniß, wie immer auf die Summe der Bestandtheile bezogen, auch doppelt so groß, als beim letzteren Gase. Ein Volum ölbildendes Gas erfordert daher zu seiner vollständigen Verbrennung 3 Volume Sauerstoffgas; ein Volum vom Gase des Quadricarburets dagegen 6 Volume Sauerstoffgas.

Aus den Spalten II. und III. lassen sich viele lehrreiche Umstände leicht übersehen. So z. B. sieht man, daß das Sauerstoffgas, wenn es durch Aufnahme von Kohle in Kohlensäure übergeht, sein Volum nicht verändert; daß es aber, wenn es durch Aufnahme von der doppelten Menge Kohle in Kohlenoxydgas verwandelt wird, sein Volum verdoppelt; ferner, daß, wenn man aus Schwefelwasserstoffgas den Schwefel durch Erhitzung mit einem Metalle fortnimmt, ein eben so großes Volum Wasserstoffgas zurückbleibt; daß dagegen, wenn man Chlorwasserstoffgas über ein Metall hinwegstreichen läßt, nur ein halb so großes Volum Wasserstoffgas frei wird; daß andererseits, wenn man aus 1 Vol. Phosphorwasserstoffgas den Phosphor fortnimmt, $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoffgas zu-

rückbleiben. Eben so ist ersichtlich, daß man 3 Vol. Sauerstoffgas zur vollständigen Verbrennung von 1 Vol. ölbildenden Gases nöthig hat, weil in diesem Gase 1 Volum Kohlengas und 2 Volume Wasserstoffgas vorhanden sind, und das erstere 2 Vol., und die letzteren 1 Volum Sauerstoffgas zu ihrer Umwandlung in Kohlensäure und Wasser erfordern. Zur vollständigen Verbrennung von 1 Volum Kohlenoxyd ist aus einem ähnlichen Grunde $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas nöthig. Endlich ist in der dritten Spalte noch bei den Gasen der einfachen Substanzen angegeben, wie viel Atome sich relativ in einem Volum befinden; daß z. B. im Gase des Antimons und Arsens zwei Atome, in dem des Quecksilbers und Selen dagegen nur ein halbes Atom enthalten ist.

Spalte IV. Beobachtetes specifisches Gewicht. — Die Zahlen dieser Spalte sind die Resultate der zuverlässigsten Wägungen. Aus den Lücken in dieser Spalte ersieht man, von welchen Gasen das specifische Gewicht ein hypothetisches ist.

Spalte V. Berechnetes specifisches Gewicht. Alle in dieser Spalte angeführten specifischen Gewichte, mit Ausnahme der vom Sauerstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgas, sind auf angegebene Weise aus den Atomengewichten hergeleitet, und beziehen sich auf das specifische Gewicht der atmosphärischen Luft. Wollte man sie auf das specifische Gewicht des Sauerstoffgases beziehen, so müßte man alle Zahlen durch dieses Gewicht dividiren.

Spalte VI. bis XIV. Absolutes Gewicht der Gase. Da das französische Maafs- und Gewichtssystem anerkannte Vorzüge hat, und die Fundamentalwägungen bereits in diesem System angegeben sind, so wurde dasselbe auch hier zum Grunde gelegt. Die erste dieser neun Spalten enthält das in Grammen ausgedrückte Gewicht von einem Liter oder von 1000 Cubikcentimetern eines jeden Gases, wenn es sich unter dem Drucke von

einer 0,76 Meter hohen Quecksilbersäule (dem mittleren Druck der Atmosphäre an Orten, die wenig über dem Meere liegen) und bei der Temperatur 0° C. befindet. Bei dieser Temperatur können nun zwar die sogenannten Dämpfe, welche bei weitem die Mehrzahl der in der Tafel aufgeführten Gase ausmachen, nicht den eben genannten Druck ertragen, ohne nicht in den tropfbaren oder festen Zustand zurückzukehren, und es sind demnach die Gewichtsangaben derselben in dieser Spalte ideelle Zahlen. Mittelst des Mariotte'schen Gesetzes und des von Gay-Lussac und Rudberg für die Wärmeausdehnung der Gase aufgefundenen Gesetzes läßt sich indess leicht aus diesen Zahlen das Gewicht jener Gase für Temperaturen finden, bei welchen sie dem Druck der Atmosphäre, oder überhaupt irgend einem anderen Druck, wirklich das Gleichgewicht halten. Will man z. B. das Gewicht von 1000 Cubikcentimetern eines Wasserdampfs erfahren, der für sich bei 100° C. dem Druck einer 0,76 Meter hohen Quecksilbersäule das Gleichgewicht hält, so braucht man nur das in der Spalte angegebene Gewicht von 0,80556 Grammen durch 1,365 (der Vergrößerung eines jeden Gasvolums von 0° bis 100° C.) zu dividiren. Ueberhaupt wenn die Temperatur nicht Null, sondern eine beliebige t , und der Druck nicht 0,76 Meter, sondern ein beliebiger, von p Metern ist, erfährt man das Gewicht von 1000 Cubikcentimetern eines Gases, wenn man das bei 0° C. und 0,76 Meter dividirt durch $1 + 0,0365 \cdot t$ und multiplicirt durch $\frac{p}{0,76}$. Die in der Spalte VI. enthaltenen Gewichte von 1000 Cubikcentimetern Gas bei 0° und 0,76 Meter sind übrigens Multiplicationen der in der Spalte V. enthaltenen specifischen Gewichte, durch das Gewicht einer gleichen Volummenge trockener atmosphärischer Luft unter denselben Umständen, ein Gewicht, welches nach Biot's Wägungen 1,299075 Grm.

Den Gebrauch dieser letzten Spalten wird man am besten aus einem Beispiele ansehen. Gesetzt man habe wie Liebig und Wöhler (Poggendorff's Annalen, Bd. XX. S. 399.), Cyanäther mit Kupferoxyd verbrannt, und dabei, nach Reduction auf 0° C. und 0,76 Meter Barometerstand, 120 Cubikcentimeter eines Gases erhalten, das, durch Kalihydrat zerlegt, sich aus 4 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Stickstoffgas zusammengesetzt erweist. Die Frage ist nun: Wie viel Cyan und wie viel Kohlenstoff noch außerdem im Cyanäther vorhanden sind. Aus Spalte II. ersieht man, daß in 1 Vol. Kohlensäure enthalten ist $\frac{1}{4}$ Vol. Kohle, und in 1 Vol. Cyan enthalten sind 1 Vol. Stickstoffgas und 1 Vol. Kohle. Die gefundenen 24 Cubikcentimeter Stickgas entsprechen also 24 Cubikcentimeter Cyan, und nach Spalte VII. und IX. wiegen diese: 0,056706 Grm. In 24 Cubikcentimetern Cyan befinden sich ferner 24 Cubikcentimeter Kohle, welche 48 Cubikcentimetern Kohlensäure entsprechen: diese von den gesammten 96 Cubikcentimetern der gefundenen Kohlensäure abgezogen, bleiben 48 Cubikcentimeter übrig, also 24 Cubikcentimeter für die nicht mit dem Stickstoff verbunden gewesene Kohle. Das Gewicht dieser 24 Cubikcentimeter Kohle, aus Spalte VII. und IX. genommen, ist: 0,0262764 Grm.

Bekanntlich kann der Cyanäther angesehen werden als bestehend entweder aus Cyanursäure und Alkohol, oder aus Cyanursäure, Aether und Wasser. Man kann also fragen: Wie viel Alkohol oder Aether jene 24 Cubikcentimeter Kohle andeuten. Aus Spalte II. ersieht man, daß 1 Vol. Alkoholdampf enthält: 1 Vol. Kohlengas, und 1 Vol. Aetherdampf enthält: 2 Vol. Kohlengas. — 24 Cubikcentimeter Kohlengas entsprechen also 24 Cubikcentimetern Alkoholdampf, und das Gewicht des letzteren, aus Spalte VII. und XI. genommen, ist: 0,04990008 Grm. — 24 Cubikcentimeter Kohlengas entsprechen ferner 12 Cubikcentimetern Aetherdampf, und diese wiegen, wie sich ebenfalls aus den genannten Spalten ergibt, 0,04023336 Grm.

Dergleichen Herleitungen der Gewichtsmengen aus den Volumen setzen voraus, daß die Gase trocken sind, denn die Tafel giebt natürlich nur das Gewicht der trocknen Gase an. Indefs läßt sich auch aus feuchten Gasen das Gewicht derselben mittelst dieser Tafel finden, nur muß man dieselben dann durch Hinzufügung eines kleinen Ueberschusses von Wasser auf den Punkt der höchsten Feuchtigkeit bringen, und zugleich die Temperatur nebst den Druck, welchem sie ausgesetzt sind, nach der S. 653. gegebenen Anwendung genau beobachten. Aus der Tafel S. 664. findet man darauf, welchem Theile dieses Drucks der Wasserdampf vermöge seiner Spannkraft bei der beobachteten Temperatur das Gleichgewicht hält, und wenn man diesen Drucktheil von dem gesammten Druck abzieht, bekommt man den Druck, welchen das trockne Gas erleidet. Dann findet sich das Gewicht des trocknen Gases sehr leicht auf die S. 877. angegebene Weise. Hätte man z. B. 90 Cubikcentimeter vollkommen feuchte Kohlensäure bei 20° C. und unter einem Druck von 757,31 Millimetern, so findet man zunächst aus der Tafel S. 664., daß 17,3 Millimeter auf Rechnung der Spannkraft des Wasserdampfs kommen. Die trockne Kohlensäure steht demnach unter dem Druck von 740 Millimetern Quecksilber. Das Gewicht von 90 Cubikcentimetern Kohlensäure, wie es die folgende Tafel giebt, nämlich 0,17818 muß also mit 740 multiplicirt und mit 760 dividirt werden. Da sie aber auch die Temperatur 20° C. hat, so muß man das so erhaltene Gewicht nach Tafel S. 654. überdies durch $(1 + 0,0365 \cdot 20)$ dividiren. Dadurch findet man dann das Gewicht der 90 Cubikcentimeter bei 20° und 740 Millimeter Barometerstand gleich 0,16139 Grm. Besser ist es aber immer, die Gase zu trocknen, weil das Wasser stets etwas von ihnen absorbirt, und wenn sie leicht löslich sind, die Spannkraft des Dampfs der Lösung nicht mehr der des reinen Wasserdampfs gleich ist.

Namen der Gase.	Bestandtheile eines	Verdich- tungsver- hältnisse.	Specificsches Gewicht	
	Volumen der zusam- mengesetzten Gase. V o l u m e.		Beobacht.	Berechn.
Aether	$C^2 H^2 O^{\frac{1}{2}}$	15 : 2	2,586	2,5808
Aetherinhydrat .	$2CH^2 + HO^{\frac{1}{2}}$	3 : 1		
Aethyloxyd . . .	$C^2 H^2 + O^{\frac{1}{2}}$	3 : 2		
Aetherin (ölbilden- des Gas) . . .	CH^2	3 : 1	0,9852	0,9803
Alkohol	$CH^2 O^{\frac{1}{2}}$	9 : 2	1,6133	1,6004
Aetherhydrat . .	$\frac{1}{2}C^2 H^2 O^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2}HO^{\frac{1}{2}}$	1 : 1		
Ammoniak	$\frac{1}{2}N + \frac{3}{2}H$	2 : 1	0,5967	0,5912
Antimon	Sb	2		17,7838
Antimonchlorür . .	$\frac{1}{4}Sb + \frac{6}{4}Cl$	7 : 4	7,8	8,1061
Antimonwasserstoff	$\frac{1}{4}Sb + \frac{5}{4}H$	7 : 4		4,5491
Arsenik	As	2	10,65	10,3633
Arsenikchlorür . .	$\frac{1}{4}As + \frac{5}{4}Cl$	7 : 4	6,3006	6,2518
Arsenichte Säure .	$As + 3O$	3 : 1	13,85	13,6731
Arsenikjodür . . .	$\frac{1}{4}As + \frac{6}{4}J$	7 : 4	16,1	15,6436
Arsenikwasserstoff	$\frac{1}{4}As + \frac{5}{4}H$	7 : 4	2,695	2,6945
Atmosphärisch. Luft			1,000	1,0000
Bor	B	1		1,5993
Borchlorid	$\frac{1}{4}B + \frac{6}{4}Cl$	7 : 4	3,942	4,0353
Borfluorid	$\frac{1}{4}B + \frac{6}{4}F$	7 : 4	2,3124	2,3082
Brom	Br	1	5,54	5,3933
Bromwasserstoff . .	$\frac{1}{2}Br + \frac{1}{2}H$	1 : 1		2,7310
Chlor	Cl	1	2,47	2,4403
Chlorwasserstoff . .	$\frac{1}{2}Cl + \frac{1}{2}H$	1 : 1	1,2474	1,2345
Chrom	Cr	1		3,8791
Chromoxychlorid . .	$Cr^{\frac{1}{2}} O Cl$	5 : 2	5,9	5,4825
Cyan	C + N	2 : 1	1,8064	1,8187
Cyanwasserstoff . .	$\frac{1}{2}CN + \frac{1}{2}H$	1 : 1	0,9476	0,9437

t in Gramm, bei 0° C. und 0,76 Meter Barometerstand von
Cubikcentimetern:

000.	4000.	5000.	6000.	7000.	8000.	9000.
05828	13,41104	16,76380	20,11656	23,46932	26,82208	30,17484
92080	5,09440	6,36800	7,64160	8,91520	10,18880	11,46240
23748	8,31664	10,39580	12,47496	14,55412	16,63328	18,71244
30403	3,07204	3,84005	4,60806	5,37607	6,14408	6,91209
30780	92,41040	115,51300	138,61560	161,71820	184,82080	207,92340
59270	42,12360	52,65450	63,18540	73,71630	84,24720	94,77810
72916	23,63888	29,54860	35,45832	41,36804	47,27776	53,18748
39614	53,86152	67,32690	80,79228	94,25766	107,72304	121,18842
36483	32,48644	40,60805	48,72966	56,85127	64,97288	73,09449
28741	71,04988	88,81235	106,57482	124,33729	142,09976	159,86223
96432	81,28576	101,60720	121,92864	142,25008	162,57152	182,89296
50123	14,00164	17,50205	21,00246	24,50287	28,00328	31,50369
897225	5,196300	6,495375	7,794450	9,093525	10,392600	11,691675
84328	7,79104	9,73880	11,68656	13,63432	15,58208	17,52984
72660	20,96880	26,21100	31,45320	36,69540	41,93760	47,17980
99574	11,99432	14,99290	17,99148	20,99006	23,98864	26,98722
01917	28,02556	35,03195	42,03834	49,04473	56,05112	63,05751
64364	14,19152	17,73940	21,28728	24,83516	28,38304	31,93092
51051	12,68068	15,85085	19,02102	22,19119	25,36136	28,53153
88931	6,51908	8,14885	9,77862	11,40839	13,03816	14,66793
11796	20,15728	25,19660	30,23592	35,27524	40,31456	45,35388
36657	28,48876	35,61095	42,73314	49,85533	56,97752	64,09971
08825	9,45100	11,81375	14,17650	16,53925	18,90200	21,26475
67818	4,90424	6,13030	7,35636	8,58242	9,80848	11,03454

Kieselchlorid . . .

Kieselfluorid . . .

Kohle

Kohlenoxyd

Kohlensäure

Phosgengas

Phosphor

Phosphorchlorid . .

Phosphorchlorür . .

Phosphorwasser-

stoff (beide Arten)

Quadrihydrocarbu-

ret

Quecksilber

Quecksilberbromid

Quecksilberbromür

Quecksilberchlorid

Quecksilberchlorid

Gewicht in Grammen, bei 0° C. und 0,76 Meter Barometerstand von
Cubikcentimetern:

	3000.	4000.	5000.	6000.	7000.	8000.	9000.
6	5,02329	6,69772	8,37215	10,04658	11,72101	13,39544	15,06987
0	2,64570	3,52760	4,40950	5,29140	6,17330	7,05520	7,93710
0	33,91020	45,21360	56,51700	67,82040	79,12380	90,42720	101,73060
8	17,08917	22,78556	28,48195	34,17834	39,87473	45,57112	51,26751
6	3,97449	5,29932	6,62415	7,94898	9,27381	10,59864	11,92347
4	22,99551	30,66068	38,32585	45,99102	53,65619	61,32136	68,98653
8	14,02107	18,69476	23,36845	28,04214	32,71583	37,38952	42,06321
0	3,28455	4,37940	5,47425	6,56910	7,66395	8,75880	9,85365
0	3,79080	5,05440	6,31800	7,58160	8,84520	10,10880	11,37240
6	5,93934	7,91912	9,89890	11,87868	13,85846	15,83824	17,81802
4	13,30131	17,73508	22,16885	26,60262	31,03639	35,47016	39,90393
0	16,85790	22,47720	28,09650	33,71580	39,33510	44,95440	50,57370
2	18,66048	24,88064	31,10080	37,32096	43,54112	49,76128	55,98144
4	18,48021	24,64028	30,80035	36,96042	43,12049	49,28056	55,44063
8	4,61667	6,15556	7,69445	9,23334	10,77223	12,31112	13,85001
4	7,64166	10,18888	12,73610	15,28332	17,83054	20,37776	22,92498
4	27,19671	36,26228	45,32785	54,39342	63,45899	72,52456	81,59013
2	48,21588	64,28784	80,35980	96,43176	112,50372	128,57568	144,64764
2	37,70628	50,27504	62,84380	75,41256	87,98132	100,55008	113,11884
8	36,70722	48,94296	61,17870	73,41444	85,65018	97,88592	110,12166
0	31,95195	42,60260	53,25325	63,90390	74,55455	85,20520	95,85585
4	61,10691	81,47588	101,84485	122,21382	142,58279	162,95176	183,32073
6	21,01254	28,01672	35,02090	42,02508	49,02926	56,03344	63,03762
2	4,29708	5,72944	7,16180	8,59416	10,02652	11,45888	12,89124
8	25,93269	34,57692	43,22115	51,86538	60,50961	69,15384	77,79807

Namen der Gase.	Bestandtheile eines Volums der zusam- mengesetzten Gase.	Verdich- tungsver- hältnisse.	Specificsches Gewicht	
	Volum e.		Beobacht.	Berechn.
Schwefelchlorür . .	$\frac{1}{2}S + Cl$	4 : 3	4,70	4,6583
Schwefelkohlenstoff	$\frac{2}{3}S + \frac{1}{3}C$	5 : 6	2,6447	2,6394
Schweflichte Säure	$\frac{1}{2}S + O$	7 : 6	2,247	2,2116
Schwefelsäure . . .	$\frac{1}{2}S + \frac{3}{2}O$	10 : 6	3,01	2,7629
	$S\frac{1}{2}O + \frac{1}{2}O$	3 : 2		
Schwefelwasserstoff	$\frac{1}{2}S + H$	7 : 6	1,1912	1,1778
Selen	Se	$\frac{1}{2}$		2,7266
Selenichte Säure .	Se + O	2 : 1	4,03	3,8292
Stickstoff	N	1	0,976	
Stickstoffoxyd . . .	$\frac{1}{2}N + \frac{1}{2}O$	1 : 1	1,03880	1,0393
Stickstoffoxydul . .	$\frac{1}{2}N + O$	3 : 2	1,5204	1,5273
Sumpfgas	$\frac{1}{2}C + 2H$	5 : 2	0,556	0,5590
Titan	Ti	1		3,3484
Titanchlorid	$\frac{1}{2}Ti + 2Cl$	5 : 2	6,836	6,5548
Wasser	$H + \frac{1}{2}O$	3 : 2	0,6235	0,6201
Wasserstoff	H	1	0,0688	0,0688
Zinn	Sn	1		8,107
Zinnchlorid	$\frac{1}{2}Sn + 2Cl$	5 : 2	9,1997	8,934

Z u s ä t z e.

Zu Seite 17.

Smith (*Philosophical Magazine March*. 1836.) hat eine Trennungsmethode der Baryterde von der Strontianerde angegeben, welche sich auf der verschiedenen Löslichkeit der chromsauren Salze beider Erden gründet. Man setzt zu der neutralen Auflösung beider Erden, nachdem sie mit vielem Wasser verdünnt worden ist, eine Auflösung von neutralem chromsauren Kali, und filtrirt nach einiger Zeit den Niederschlag von chromsaure Baryterde ab, ohne vorher das Ganze erwärmt zu haben. Es ist schwer aus der abfiltrirten Flüssigkeit die Strontianerde mit Genauigkeit zu bestimmen, weshalb wohl die Methode von Berzelius den Vorzug verdient.

Zu Seite 47.

Statt des zweifach kohlen sauren Kali's kann auch zweifach kohlen saures Natron zur Trennung der Thonerde von der Talkerde angewandt werden; nicht aber kohlen saures Ammoniak, selbst wenn dasselbe auch einen Ueberschuß von Kohlensäure enthält.

Zu Seite 49.

Es ist nothwendig, bei der Trennung der Thonerde von der Kalkerde vermittelst Ammoniak, dieses vorher zu prüfen, ob es ganz frei von kohlen saurem Ammoniak sei. Man vermischt es zu dem Ende in einem Glase, das gut verkorkt werden kann, mit einer Auflösung von

Chlorcalcium oder Chlorbaryum, und sieht, ob nach einiger Zeit die Flüssigkeit klar geblieben ist, oder in derselben sich eine geringe Trübung von kohlensaurer Kalk- oder Baryterde erzeugt hat.

Zu Seite 65.

Um in einem Mangansuperoxyde zu bestimmen, wie groß die Menge desselben, und die Menge der fremden Substanzen darin sei, hat man mehrere Methoden. Es ist indessen nothwendig, dass man zuerst den käuflichen zu untersuchenden Braunstein im fein gepulverten Zustande mit verdünnter Salpetersäure behandelt, um die mit ihm gemengten kohlensauen Erden aufzulösen. Für einen technischen Zweck muss das Gewicht derselben bestimmt werden; es geschieht dies am besten, wenn man eine gewogene Menge des Braunsteins nach der Behandlung mit der verdünnten Säure, wenn dieselbe nach längerer Digestion nichts mehr aufgelöst hat, wieder trocknet, bis er nichts an Gewicht verliert, und sodann wieder wiegt; der Gewichtsunterschied besteht in aufgelösten kohlensauen Erden.

Die einfachste und zweckmässigste Methode der Untersuchung ist folgende: Eine gewogene Menge des gereinigten und wohl getrockneten Braunsteins wird in eine kleine gewogene Retorte gethan, die mit einer gewogenen Röhre von Chlorcalcium verbunden ist. Man wendet dazu einen Apparat an, wie er S. 510. abgebildet ist, doch ist es nicht nothwendig, die kleine Vorlage λ . anzubringen, sondern man leitet die Spitze der Retorte unmittelbar in die Chlorcalciumröhre. Nach dem Glühen zeigt die Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhre die Menge des entwichenen Wassers (von Manganoxxydhydrat herrührend, womit gewöhnlich das Superoxyd verunreinigt ist), und der Gewichtsverlust der Retorte die des Wassers und des entwichenen Sauerstoffs an. Durch's

Glühen in der Retorte ist es indessen nicht möglich, das Superoxyd des Mangans vollständig in Oxydul-Oxyd zu verwandeln. Man schüttet deshalb das in der Retorte erhitzte Oxyd in einen kleinen Platintiegel, und glüht es so lange, bis es nach wiederholten Wägungen keinen Gewichtsverlust zeigt und sich vollständig in Oxyd-Oxydul verwandelt hat. Will man das Glühen über der Lampe mit doppeltem Luftzuge bewirken, so muß man nur mit kleinen Mengen arbeiten, und es gehört ein recht anhaltendes Glühen dazu, um die Verwandlung vollständig zu bewirken (S. 65.). Bei größeren Mengen glüht man das Oxyd durch Kohlenfeuer. 100 Theile vom entwichenen Sauerstoff entsprechen 818,85 Theilen reinen Superoxyds; man sieht, daß bei diesem Versuche große Genauigkeit beobachtet werden muß, weil eine kleine Menge Sauerstoff einer großen Menge von Superoxyd entspricht. 100 Theile vom entwichenen Wasser entsprechen 981,76 Theilen Manganoxydhydrat.

Zu Seite 89.

Es versteht sich von selbst, daß wenn die Quantität des Eisenoxyds gegen die der Talkerde nicht zu gering ist, man unmittelbar die Auflösung beider Basen mit Ammoniak sättigt, und das Eisenoxyd als bernsteinsaures Eisenoxyd durch bernsteinsaures Alkali fällt. Die S. 89, angegebene Methode bezieht sich nur auf den Fall, wenn die Menge der Talkerde sehr bedeutend, und die des Eisenoxyds sehr gering ist.

Zu Seite 91.

Es ist besser die kleinen Mengen der Talkerde und des Manganoxyduls, deren Auflösung vom bernsteinsäurem Eisenoxyd abfiltrirt wird, für sich zu fällen, und sie nicht mit der Auflösung zu vermischen, welche von der oxalsäuren Kalkerde getrennt worden ist, im Fall in letz-

terer Flüssigkeit noch Alkali zugegen ist. Die kleinen Mengen der Talkerde und des Manganoxyduls, die gemeinschaftlich mit dem Eisenoxyde von der Thonerde durch Kali getrennt worden sind, können etwas von letzterem enthalten.

Zu Seite 119.

Um die Zusammensetzung des Kobaltsuperoxyds auszumitteln, bediente sich Winkelblech (Annalen der Pharmacie, Bd. XIII. S. 255.) der Oxalsäure, deren Anwendung bei der Analyse der Superoxyde überhaupt entschieden den Vorzug verdient. Es wird dadurch, unter Kohlensäuregasentwicklung, in oxalsaures Kobaltoxyd verwandelt, das sehr wenig hygroskopisch ist. Es ist hierbei nöthig, daß das Superoxyd zu einem sehr feinen Pulver gebracht wird (das oxalsaure Kobaltoxyd enthält 2 Atome Wasser und 40,9 Procent Kobaltoxyd).

Da, nach den Untersuchungen von Winkelblech, das Kobaltsuperoxyd in der Zusammensetzung und in mehreren Eigenschaften dem Manganoxyd und Eisenoxyd analog ist, so ist es zweckmäfsig, dasselbe: Kobaltoxyd, und das, was bisher Kobaltoxyd genannt wurde: Kobaltoxydul, zu nennen, was indessen nicht mehr in diesem Handbuche geschehen konnte.

Zu Seite 121.

Um Kobaltoxyd vom Eisenoxyd zu trennen, giebt Scheerer (Poggendorff's Annal., Bd. XLII. S. 104.) eine Methode an, welche sich vorzüglich darauf gründet, daß die Eisenoxydsalze, wenn sie neutral oder basisch sind, durch's Kochen aus ihren Auflösungen gefällt werden, und welche im Wesentlichen schon Herschel benutzt hat (S. 415.). Sie ist folgende: Beide Oxyde müssen entweder in Schwefelsäure, oder in Chlorwasserstoffsäure, oder in einer Mischung von beiden aufgelöst sein;

die Gegenwart der Salpetersäure muß dagegen vermieden werden. Man fügt darauf, unter fleißigem Umrühren, so lange eine Auflösung von Kalihydrat hinzu, bis das ein blaues Lackmuspapier nur höchst schwach sauer reagiert. Um diesen Punkt nicht zu überschreiten, muß man zuletzt eine verdünnte Kaliauflösung anwenden. Sollte man gleichwohl zu viel Kali hinzugefügt haben, so daß sich keine saure Reaction mehr zeigt, so setzt man wieder so viel von der Säure zu, bis sich nach einigem Umrühren die schwach saure Reaction wieder zeigt, nicht aber so viel, daß der ganze Niederschlag sich wieder auflöst.

Bei dieser theilweisen Sättigung wird das Eisenoxyd als basisches Salz gefällt. Die schwach saure Reaction dient dabei als Zeichen, daß noch nicht alles Eisenoxyd gefällt worden ist, indem das neutrale schwefelsaure Kobaltoxyd und das Kobaltchlorid keine Einwirkung auf Lackmuspapier ausüben. Ist die Sättigung bis zu dem erwähnten Grade gebracht worden, so enthält die Auflösung nur einen kleinen Theil des Eisenoxyds, während noch keine Spur von Kobaltoxyd gefällt ist. Man verdünnt darauf die Auflösung mit Wasser, und bringt sie mit dem schon entstandenen Niederschlage zum Kochen. Das Kochen braucht nicht lange fortgesetzt zu werden, da beim Eintreten des Kochpunkts die letzten Mengen des Eisenoxyds als basisches Salz gefällt werden. Man filtrirt die heiße Auflösung und wäscht das basische Eisenoxydsalz mit kochendem Wasser aus. In der filtrirten Auflösung fällt man das Kobaltoxyd durch Kalihydrat auf die gewöhnliche Weise. — Um das Eisenoxyd als solches bestimmen zu können, kann man es auf dem Filtrum mit Ammoniak übergießen, wodurch es nach erfolgter Auswaschung von aller Säure befreit wird.

Die Anwesenheit der Salpetersäure muß bei dieser Trennungsart vermieden werden, weil das basisch salpe-

ersaure Eisenoxyd löslicher ist, als andere basische Eisenoxydsalze. — Die Trennung der Oxyde kann auch durch Ammoniak bewerkstelligt werden; man kann indessen dann nicht bei Anwesenheit von Ammoniak das Kobaltoxyd in der filtrirten Flüssigkeit durch Kalihydratlösung fällen.

Zu Seite 147.

Auch vermitteltst kohlensaurer Baryterde lassen sich, nach Sander, Wismuthoxyd und Bleioxyd nicht von einander scheiden.

Zu Seite 157.

Die Trennung des Wismuthoxyds vom Kupferoxyd gelingt, nach Sander, nicht vermitteltst kohlensaurer Baryterde.

Zu Seite 166.

Nach Döbereiner kann Silberoxyd vom Kupferoxyd auch durch ameisensaures Alkali aus einer gehörig verdünnten salpetersauren Auflösung beider Oxyde geschieden werden. Man erwärmt das Ganze so lange, bis eine Kohlensäure sich mehr entwickelt, wodurch das Silberoxyd sich zu metallischem Silber reducirt, das abgetrennt wird. Das Kupferoxyd bleibt aufgelöst.

Zu Seite 245.

Auch zur Analyse einer Legirung von Zinn und Kupfer (Kanonenmetall, Bronze) bedient sich Sobrero (*Annales de Chimie et de Physique*, T. LXI. p. 171.) des trocknen Chlors, welches er über eine gewogene Menge der Verbindung leitet; es erzeugt sich flüchtiges Zinnchlorid, und Chlorkupfer bleibt zurück.

Zu Seite 264.

Man hört, wenn man Schwefelantimon durch Wasserstoffgas in metallisches Antimon verwandeln will, mit dem Erhitzen auf, wenn man entweder keinen Geruch von schweflichter Säure in dem angezündeten, ~~wegströmenden~~ Wasserstoffgase mehr bemerkt, oder besser, wenn ein Glasstab mit Ammoniak befeuchtet, und in einiger Entfernung über die Flamme des wegströmenden Wasserstoffgases gehalten, keine weiße Nebel erzeugt.

Zu Seite 302.

Von dem durch Schwefelwasserstoff gefällten Schwefelarsenik setzt sich ein kleiner Theil so fest an die Wände des Gefäßes und an die Glasröhre, durch welche das Gas in die Flüssigkeit geleitet worden ist, daß es durch keine mechanische Mittel davon zu trennen ist. Man löst es aber leicht durch einige Tropfen von Ammoniak auf; diese Auflösung setzt man zu der sauren Flüssigkeit, durch welche diese kleine Menge des aufgelösten Schwefelarseniks gefällt wird. Ist in der Auflösung Kobaltoxyd aufgelöst, so wendet man statt des Ammoniaks eine Auflösung von kohlensaurem Natron an, um die kleinen Mengen des Schwefelarseniks aufzulösen, da das Kobaltoxyd nicht vollständig durch Kali aus einer Auflösung gefällt werden kann, welche Ammoniak enthält (S. 118.).

Zu Seite 373.

Ein in diesen Analysen Ungeübter thut am besten, wenn er das Steigen der Flüssigkeit der Flasche in die Kugel vermeiden will, die Mündung der Glasröhre bis auf einige Linien aus der Flüssigkeit herauszuziehen, wenn diese Neigung zum Steigen hat.

Zu Seite 384.

Um die schweflichte Säure in Gasform zu bestimmen, kann man sich des braunen Bleisuperoxyds bedienen, welches jene Säure, indem sie dieselbe in Schwefelsäure verwandelt und schwefelsaures Bleioxyd gebildet wird, vollständig absorbiert. Durch die Raumverminderung des absorbierten schweflichtsauren Gases bestimmt man die Menge desselben. Man kann das Bleisuperoxyd in ein kleines Gläschen legen, und dasselbe mit Handhühler überbinden, worauf man an einem eisernen Saviersaitendraht das Gläschen in das Gefäß mit schweflichtsaurem Gase durch das Quecksilber bringt. Ist das Bleisuperoxyd gewogen, so kann man auch durch die Gewichtszunahme die Menge der schweflichten Säure bestimmen. — Daß das schweflichtsaure Gas durch Borax absorbiert, und von andern Gasarten, namentlich vom Kohlensäuregase, getrennt werden kann, ist S. 693. angegeben worden. Die Methode von Gay-Lussac, der Trennung des Schwefelwasserstoffgases vom Kohlensäuregase, S. 692. erwähnt worden ist, kann auch mit gleichem Erfolge zur Trennung des Kohlensäuregases vom Gase der schweflichten Säure angewandt werden.

Zu Seite 444.

Die kleine Menge der Talkerde, welche, bei der Untersuchung kieselsäurehaltiger Substanzen mittelst Ammoniak, gemeinschaftlich mit Thonerde und Eisenoxyd gefällt worden ist, bestimmt man besser für sich allein als phosphorsaure Talkerde, indem man sie aus der vom oxalsäurehaltigen Eisenoxyd getrennten Flüssigkeit durch die Auflösung von phosphorsaurem Natron mit einem Uebersatze von Ammoniak fällt. Es ist nicht gut, diese Flüssigkeit mit der zu vermischen, welche vom oxalsäurehaltigen Talk abfiltrirt wird.

Zu Seite 462.

Man bestimmt in diesem Falle die Menge der Phosphorsäure besser, wenn man die Flüssigkeit durch Essigsäure sauer macht, und, nachdem die Kohlensäure gänzlich entwichen ist, eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd hinzufügt. In dem gefällten phosphorsauren Bleioxyd muß noch die Menge der Phosphorsäure bestimmt werden (S. 401.).

Zu Seite 559.

Das Chlorsilber kann indessen noch nach einer andern Methode analysirt werden. Man legt, wenn dasselbe im geschmolzenen Zustande vorhanden ist, ein Stück reines Eisen oder Zink auf dasselbe, und gießt sodann Wasser auf das Ganze, worauf nach einiger Zeit sich Eisenchlorür oder Chlorzink aufgelöst, und das Chlorsilber sich in metallisches Silber verwandelt hat. Einige Tropfen sehr verdünnter Schwefelsäure befördern die Reduction, und verhindern, daß das Eisenchlorür durch den Zutritt der Luft einen unlöslichen Eisenoxydniederschlag fallen läßt. Nicht geschmolzenes, sondern im Wasser fein zertheiltes Chlorsilber wird auf dieselbe Weise behandelt; ein Streifen blankes Eisenblech oder eine Zinkstange werden in das Gemenge gestellt. — Nach der Reduction kann das vom überschüssigen Eisen oder Zink getrennte Silber ausgewaschen und gewogen werden; die Auflösung wird durch Salpetersäure sauer gemacht, und durch eine salpetersaure Silberoxydauflösung das aufgelöste Chlor als Chlorsilber gefällt.

Zu Seite 578.

Eine andere Methode, Jod vom Chlor (so wie auch vom Brom) in den im Wasser auflöslichen Verbindungen zu trennen, ist, nach Balard's und Soubeiran's Vorschlag (*Journal de Pharmacie*, 1828, p. 421.), die

das Jod in Kupferjodür zu verwandeln. Dieses ist im Wasser unlöslich, während das zugleich entstehende Kupferchlorid im Wasser auflöslich ist. Versetzt man eine im Wasser auflösliche Jodverbindung, z. B. Jodkalium oder Jodnatrium, mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, so wird dadurch kein Kupferjodid gebildet, da dieses nicht zu existiren scheint; es bildet sich nur unlösliches Kupferjodür, und die Hälfte des Jods wird frei und bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst, wodurch diese braun gefärbt wird. Um alles Jod vollständig als Kupferjodür zu fällen, fällt man, nach Berzelius Vorschlag (Poggendorff's Annalen, Band XII. S. 604.), das aufgelöste Jodmetall mit einer Auflösung von einem Theile krystallisirten schwefelsauren Kupferoxyds und $2\frac{1}{4}$ Th. krystallisirten schwefelsauren Eisenoxyduls. — Das erhaltene unlösliche Kupferjodür wird abfiltrirt und ausgewaschen, man trocknet es, bestimmt dessen Gewicht, und berechnet daraus den Jodgehalt nach den Tabellen. Da die Chlorverbindung unzersetzt bleibt, so kann man in der vom Kupferjodür abfiltrirten Flüssigkeit die Menge des Chlors vermittelt salpetersauren Silberoxyds bestimmen.

Nach Sarphat (*Commentatio de Jodio Lugduni. Batav.* 1835.) ist indessen das so gefällte Kupferjodür immer eisenhaltig, wodurch das Resultat unrichtig wird. Man kann indessen das Jod aus der Auflösung eines Jodmetalles vollständig als Kupferjodür fällen, wenn man sich dazu einer Auflösung des Kupferchlorürs in Chlorwasserstoffsäure bedient. Man bereitet sich diese, wenn man Kupferchlorid glüht, bis kein Chlor mehr entweicht, die geglühte Masse in Chlorwasserstoffsäure löst, die braune Auflösung in eine Flasche bringt, worin sich reine Kupferfeilspähne befinden, und diese verschließt, wodurch die Auflösung sich entfärbt. Zum Gebrauche mischt man einen Theil der Auflösung mit 12 Theilen Wasser, und setzt so viel Chlorwasserstoffsäure hinzu,

setzt und

A n h a n g.

Im Folgenden ist ganz kurz der Gang angegeben worden, der bei der chemischen Analyse einiger weniger, nicht vielfach zusammengesetzter, häufig vorkommender Substanzen einzuschlagen ist. Es ist dies für Anfänger geschehen, welche nicht Gelegenheit haben, die ersten analytischen Untersuchungen unter der Aufsicht von erfahrenen Chemikern auszuführen, und welche, nach Erlangung allgemeiner chemischer Kenntnisse, nur nach der Anleitung dieses Handbuches, oder ähnlicher Werke, die Bestandtheile in Substanzen, die sie vorher einer qualitativen Analyse unterworfen haben, quantitativ bestimmen wollen. Für diese ist es nothwendig, zur ersten Uebung die Bestandtheile in einigen nicht vielfach zusammengesetzten Substanzen zu bestimmen, wie die sind, die ich im Folgenden gewählt habe. Wollen sie darauf zur Analyse von mehr zusammengesetzten Körpern übergehen, so werden sie sich so viel Uebung und Umsicht erworben haben, daß sie bei diesen den besten Gang der Untersuchung mit Benutzung dieses Handbuches selbst zu wählen im Stande sind.

Schwefelsaures Eisenoxydul mit Wasser. — Eisenvitriol.

Eine gewogene Menge des Salzes wird in wenigem Wasser aufgelöst, Salpetersäure hinzugefügt, und das Ganze erwärmt (S. 75.). Durch Ammoniak wird darauf aus der mit Wasser verdünnten Auflösung das Eisenoxyd gefällt (S. 75.), und aus dem Gewichte desselben das des Eisenoxyduls berechnet. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht (S. 376.), und die saure Flüssigkeit mit einer Auflösung

von Chlorbaryum versetzt. Aus der erhaltenen Menge der schwefelsauren Baryterde berechnet man die Menge der Schwefelsäure.

Die Menge des Krystallisationswassers erfährt man durch den Verlust (S. 600.), oder in einer zweiten Menge nach der S. 598. angeführten Methode.

Schwefelsaures Kupferoxyd mit Wasser. – Kupfervitriol.

Es ist am vortheilhaftesten, wenn man Ueberfluß an Material hat, die drei Bestandtheile des Salzes in drei verschiedenen Mengen zu finden.

Die eine Menge dient zur Bestimmung des Krystallisationswassers (S. 597.).

Die zweite Menge wird im Wasser aufgelöst, die Auflösung mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure versetzt (S. 376.), und eine Auflösung von Chlorbaryum hinzugefügt, um aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Baryts die Menge der Schwefelsäure zu berechnen.

Die Auflösung der dritten Menge wird mit Kaliauflösung versetzt und das Kupferoxyd heifs gefällt (S. 154.).

Hat man Mangel an Material, so wird in ein und derselben Menge zuerst das Krystallwasser bestimmt, die Auflösung des wasserfreien Salzes mit etwas Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht und mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt. Aus der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit wird mittelst verdünnter Schwefelsäure die überschüssig zugesetzte Baryterde abgeschieden (S. 376.), und darauf durch Kalihydrat das Kupferoxyd gefällt.

Kann man ein Kalihydrat anwenden, das keine Spur von schwefelsaurem Kali enthält, so kann man die Untersuchung auf die Weise einfacher durchführen, daß man nach der Bestimmung des Wassers die Auflösung des Salzes durch Kalihydrat fällt, die vom Kupferoxyd

abfiltrirte Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht, und dann zur Bestimmung der Schwefelsäure eine Auflösung von Chlorbaryum hinzufügt.

Schwefelsaures Eisenoxydul, gemengt mit schwefelsaurem Kupferoxyd, schwefelsaurem Zinkoxyd und schwefelsaurer Talkerde. — Eine Salzmengung, wie sie bisweilen bei der Bereitung des Eisenvitriols erhalten wird.

Die Auflösung einer gewogenen Menge des Salzes wird durch einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht und mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt, um die Menge der Schwefelsäure zu bestimmen (S. 376.). Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird die überschüssige Baryterde durch Schwefelsäure geschieden. Man leitet sodann durch die filtrirte Flüssigkeit, die wegen des Zinkoxydgehalts ziemlich sauer sein muß (S. 163.), einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, um das Kupferoxyd als Schwefelkupfer zu fällen (S. 159.), das in Kupferoxyd verwandelt wird (S. 161.). Die filtrirte Flüssigkeit wird so lange mäßig erwärmt, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht; sie wird darauf mit Salpetersäure behandelt (S. 75.), darauf mit Ammoniak gesättigt, und das Eisenoxyd als bernsteinsaures Eisenoxyd gefällt (S. 79.). Die abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak versetzt, wodurch Schwefelzink gefällt wird (S. 106.), das in Zinkoxyd verwandelt wird (S. 107.). In der davon getrennten Flüssigkeit wird das Schwefelwasserstoff-Ammoniak zerstört (S. 113.), und darauf die Talkerde ihrer Menge nach bestimmt (S. 27.).

Schwefelkupfer mit Schwefeleisen. — Kupferkies.

Derselbe wird fein gerieben, und eine gewogene Menge desselben in einem Kölbchen mit Königswasser

behandelt (S. 349.). Wenn sich der Schwefel mit einer gelben Farbe abgeschieden hat (S. 350.), wird derselbe abgesondert, dem Gewichte nach bestimmt und verbrannt, um zu sehen, ob er rein war (S. 350.). Aus der vom Schwefel abgesonderten Flüssigkeit wird mit Chlorbaryum schwefelsaure Baryterde gefällt (S. 346.), und darauf der Ueberschuss des hinzugesetzten Barytsalzes durch Schwefelsäure abgesondert (S. 349.). Man trennt darauf das Kupferoxyd vom Eisenoxyd durch Schwefelwasserstoffgas (S. 159.), verwandelt das Schwefelkupfer in Kupferoxyd (S. 161.), und berechnet daraus die Menge des Kupfers. In der vom Schwefelkupfer getrennten Flüssigkeit wird, nachdem sie vom überschüssigen Schwefelwasserstoff befreit worden ist, das Eisenoxydul in Oxyd durch Erhitzung mit Salpetersäure verwandelt (S. 75.), dasselbe durch Ammoniak gefällt, und aus ihm der Gehalt an Eisen berechnet.

Hat man Ueberflufs an Material, so erleichtert man sich die Analyse, wenn man aus einer gewogenen Menge des Kupferkieses blofs die Menge des Schwefels, und aus einer andern die Mengen des Kupfers und des Eisens bestimmt. Man behandelt beide auf dieselbe Weise mit Königswasser; die oxydirte Flüssigkeit der zweiten Menge wird nach Absonderung des Schwefels sogleich mit Schwefelwasserstoffgas behandelt.

Schwefelsaures Kali, schwefelsaure Thonerde und Krystallisationswasser. — Alaun.

In einer gewogenen gepulverten Menge des Salzes bestimmt man die Menge des Krystallisationswassers durch Glühen mit Bleioxyd (S. 600.). — In der Auflösung einer andern Menge des Salzes fällt man durch eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak die Thonerde (S. 43.) und bestimmt in der davon abfiltrirten Flüssigkeit das Kali als schwefelsaures Kali (S. 52.). Zu der Auflösung einer dritten Menge setzt man eine Auflösung von Chlor-

baryum, nachdem man sie mit etwas Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht hat, um die Menge der Schwefelsäure zu finden (S. 376.).

Schwefelsaures Kali, schwefelsaures Ammoniak, schwefelsaure Thonerde mit Krystallisationswasser. — Eine Art von Alaun, wie sie im Handel vorkommen kann.

Man bestimmt in einer gewogenen gepulverten Menge des Salzes die gemeinschaftliche Menge des Krystallisationswassers und des Ammoniaks durch Glühen mit Bleioxyd (S. 600.).

In der Auflösung einer zweiten gewogenen Menge des Salzes fällt man durch eine Auflösung von Chlorbaryum, nachdem man sie sauer gemacht hat, die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde (S. 376.).

Zu der Auflösung einer dritten Menge des Salzes setzt man eine Auflösung von Platinchlorid, dampft die Flüssigkeit sehr vorsichtig, und bei der geringsten Hitze beinahe bis zur Trockniss ab, und behandelt die trockene Masse mit Alkohol (S. 4.). Die sich ausscheidenden Doppelsalze von Platinchlorid mit Chlorkalium und Chlorwasserstoff-Ammoniak (S. 4. und 675.) werden auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, ihrem Gewichte nach bestimmt, darauf geglüht (S. 5. und 676.), aus dem geglühten Rückstande das Chlorkalium durch Wasser ausgezogen, seinem Gewichte nach bestimmt, und die Menge des Ammoniaks berechnet. Man kann die Doppelsalze auch auf einem nicht gewogenen Filtrum filtriren und glühen, die geglühte Masse mit Wasser behandeln (S. 5.), aus dem erhaltenen Chlorkalium die Menge des Kali's, und aus dem erhaltenen Platin die Menge des Kali's und des Ammoniaks bestimmen, welche man von der gemeinschaftlichen Menge des Ammoniaks und des Wassers abzieht, um die Menge des letztern zu finden.

Zu der Auflösung einer vierten Menge des Salzes

setzt man eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, um die Thonerde zu fällen.

Hat man nur eine geringe Menge des Salzes zur Untersuchung, so wird in einer Quantität die Menge der Schwefelsäure und der Thonerde gemeinschaftlich bestimmt, indem man aus der Auflösung derselben die Thonerde durch kohlensaures Ammoniak niederschlägt, die abfiltrirte Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure sauer macht, und aus ihr durch eine Auflösung von Chlorbaryum die Schwefelsäure fällt.

Eine Legirung aus Kupfer, Zink, mit Zinn, Blei und Eisen. — Messing, Bronze.

Man löst eine gewogene Menge des Messings in Salpetersäure in der Wärme auf; aus der Auflösung scheidet sich durch die Ruhe bisweilen, nicht immer, eine kleine Menge von Zinnoxid ab, dessen Menge bestimmt wird (S. 240.). Zu der abfiltrirten mit Wasser verdünnten Flüssigkeit setzt man etwas Schwefelsäure, und läßt sie längere Zeit stehen, wodurch sich etwas schwefelsaures Bleioxid absondert, aus dessen Gewicht man die Menge des Bleies bestimmt. Durch die abgesonderte Flüssigkeit wird ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet, um das Kupfer als Schwefelkupfer zu fällen; doch ist es nöthig, zuvor zu der Flüssigkeit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure zu setzen, damit durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs kein Schwefelzink gefällt wird (S. 163.). Das Schwefelkupfer verwandelt man in Kupferoxyd (S. 161.), und berechnet daraus die Menge des Kupfers. Die vom Schwefelkupfer gesonderte Auflösung wird durch Abdampfen concentrirt; ist daraus der Geruch von Schwefelwasserstoff verschwunden, so fällt man das Zinnoxid durch kohlensaures Alkali (S. 105.) und berechnet daraus die Menge des Zinks.

Das Zinnoxid kann etwas Eisenoxyd enthalten, das

on ihm durch kohlensaure Kalkerde getrennt werden
nn (S. 108.).

Auf ähnliche Weise geschieht die Analyse der Bronze
nd anderer Legirungen des Zinnes und des Kupfers, in
elchem kleine Quantitäten von Eisen, Zink und Blei
ithalten sein können.

R e g i s t e r.

Aluminium. Bestimmung der Thonerde 43. — Trennung derselben von der Talkerde 45. und 886. — von der Kalkerde 45. und 886. — von der Strontianerde 51. — von der Baryterde 52. — von den Alkalien 52. — von der Beryllerde 53. — von der Thorerde 57. — von der Yttererde 58. — von den Ceroxyden 60. — von der Zirconerde 61. — vom Manganoxydul 67. — vom Eisenoxyd 87. — vom Zinkoxyd 112. — vom Kobaltoxyd 125. — vom Nickeloxyd 135. — vom Cadmiumoxyd 138. — vom Bleioxyd 142. — vom Wismuthoxyd 149. — von den Uranoxyden 153. — vom Kupferoxyd 159. — vom Silberoxyd 166. — von den Quecksilberoxyden 179. — vom Goldoxyd 228. — von den Zinnoxiden 245. — von der Titansäure 257. — von den Oxyden des Antimons 274. — von der Wolframsäure 280. — von der Molybdänsäure 284. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 296. — von den Säuren des Arsens 309. — von den Säuren des Tellurs 328. — von den Säuren des Selens 335. — von der Schwefelsäure 375. — von der Phosphorsäure 408. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 421. — von der Kieselsäure 430. 438. und 442. — von der Tantsäure 482. — von der Oxalsäure 503. — von der Borsäure 519. — von der Salpetersäure 582. — Bestimmung der Thonerde in Mineralwassern 620. und 632.

Antimon. Bestimmung des Antimons 258. und 892. — Trennung desselben vom Zinn 266. — vom Quecksilber 267. und 269. — vom Silber 267. und 272. — vom Kupfer 267. — vom Wismuth 267. — vom Blei 267. — vom Cadmium 267. — vom Kobalt 267. und 273. — vom Zink 267. u. 273. — vom Eisen 267. u. 273. — vom Mangan 267. u. 273. — vom Gold 267. u. 273.

om Platin 267. und 272. — vom Uran 273. — vom Nickel 273. — vom Arsenik 319. — vom Tellur 332. — vom Selen 343. — vom Schwefel 356. — vom Chlor 553.

Bestimmung des Antimonoxyds 258. — Trennung desselben von den Zinnoxyden 266. — von den Quecksilberoxyden 267. — vom Silberoxyd 267. — vom Kupferoxyd 267. — vom Wismuthoxyd 267. — vom Bleioxyd 267. — vom Cadmiumoxyd 267. — vom Kobaltoxyd 267. und 273. — vom Zinkoxyd 267. und 273. — vom Eisenoxyd 267. und 273. — vom Manganoxydul 267. u. 273. von den Uranoxyden 273. — vom Nickeloxyd 273. — von den Erden 274. — von den Alkalien 274. — von der antimonichten Säure 274. — von der Antimonsäure 274. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 290. — von den Säuren des Arsens 320. — von den Säuren des Tellurs 332. — von den Säuren des Selens 343. — von der Phosphorsäure 401.

Bestimmung der antimonichten Säure und der Antimonensäure 258. — Trennung derselben vom Antimonoxyd 274. — Die Trennung derselben von andern Substanzen ist wie die des Antimonoxyds von denselben.

Arsenik. Bestimmung des Arsens 300. u. 392. — Trennung desselben vom Nickel 309. — vom Kobalt 309. u. 311. — vom Zink 309. und 311. — vom Eisen 309. und 311. — vom Mangan 309. und 311. — vom Quecksilber 310. — vom Silber 310. — vom Kupfer 310. — vom Wismuth 310. — vom Blei 310. — vom Cadmium 310. — vom Zinn 319. — vom Antimon 319. — vom Tellur 333. — vom Selen 343. — vom Schwefel 356. — vom Chlor 548.

Bestimmung der arsenichten Säure 300. — Trennung derselben vom Chromoxyd 309. — von der Titansäure 309. — von den Uranoxyden 309. — vom Nickeloxyd 309. — vom Kobaltoxyd 309. und 311. — vom Zinkoxyd 309. und 311. — vom Eisenoxyd 309. und 311. — vom Manganoxydul 309. und 311. — von den Erden 309. — von den Alkalien 309. — von den Quecksilberoxyden 310. — vom Silberoxyd 310. — vom Kupferoxyd 310. — vom Wismuthoxyd 310. — vom Bleioxyd 310. und 315. — vom Cadmiumoxyd 310. — von den Zinnoxyden 319. — von den Antimonoxyden 319. — von der Arsensäure 324. — von den Säuren des Tellurs 333. — von den Säuren des Selens 343. — von der Schwefelsäure 382. — von der Phosphorsäure 399.

Bestimmung der Arsensäure 300. — Trennung derselben vom Bleioxyd 315. — von der Kalkerde 315. — von der Strontianerde 315. — von der Baryterde 315. — von der arsenichten Säure 324. — von Chlorverbindungen 565. — vom Wasser 606. —

Die Trennung der Arseniksäure von andern Substanzen ist wie die der arsenichten Säure von denselben.

Baryum. Bestimmung der Baryterde 14. — Trennung derselben von den Alkalien 15. — von der Strontianerde 17. und 886. — von der Kalkerde 23. — von der Talkerde 37. — von der Thonerde 52. — von der Beryllerde 56. — von der Yttererde 58. — von den Ceroxyden 60. — von der Zirconerde 61. — vom Manganoxydul 74. — vom Eisenoxyd 90. — vom Zinkoxyd 114. — vom Kobaltoxyd 127. — vom Nickeloxyd 137. — vom Cadmiumoxyd 138. — vom Bleioxyd 142. — vom Wismuthoxyd 149. — von den Uranoxyden 153. — vom Kupferoxyd 159. — vom Silberoxyd 166. — von den Quecksilberoxyden 179. — vom Goldoxyd 228. — von den Zinnoxyden 245. — von der Titansäure 257. — von den Oxyden des Antimons 274. — von der Wolframsäure 280. — von der Molybdänsäure 284. — von der Vanadinsäure 287. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 298. — von den Säuren des Arsens 309. und 311. — von den Säuren des Tellurs 328. — von den Säuren des Selens 335. — von der Schwefelsäure 376. — von der Phosphorsäure 410. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 421. — von der Kieselsäure 477. — von der Oxalsäure 504. — von der Kohlensäure 506. — von der Borsäure 519. — von der Salpetersäure 586.

Beryllium. Bestimmung der Beryllerde 53. — Trennung derselben von der Thonerde 53. — von der Talkerde 55. — von der Kalkerde 55. — von der Strontianerde 56. — von der Baryterde 56. — von den Alkalien 56. — von der Thorerde 57. — von der Yttererde 59. — von den Ceroxyden 60. — von der Zirconerde 62. — vom Manganoxydul 67. — vom Eisenoxyd 87. — vom Zinkoxyd 111. — vom Kobaltoxyd 125. — vom Nickeloxyd 135. — vom Cadmiumoxyd 138. — vom Bleioxyd 142. — vom Wismuthoxyd 149. — vom Kupferoxyd 159. — vom Silberoxyd 166. — von den Quecksilberoxyden 179. — vom Goldoxyd 228. — von den Zinnoxyden 245. — von der Titansäure 257. — von den Oxyden des Antimons 274. — von der Wolframsäure 280. — von der Molybdänsäure 284. — von den Säuren des Arsens 309. — von der Schwefelsäure 375. — von der Kieselsäure 477.

Blei. Bestimmung des Bleies 140. — Trennung desselben vom Cadmium 141. — vom Nickel 141. — vom Kobalt 141. — vom Zink 141. — vom Eisen 141. — vom Mangan 141. — vom Wismuth 147. — vom Kupfer 157. — vom Silber 168. — vom

Quecksilber 177. — vom Platin 210. — vom Gold 229. — vom Zinn 246. — vom Antimon 267. — vom Arsenik 310. und 315. — vom Tellur 330. — vom Selen 337. — vom Schwefel 352. — vom Chlor 558.

Bestimmung des Bleioxyds 140. — Trennung desselben vom Cadmiumoxyd 141. — vom Nickeloxyd 141. — vom Kobaltoxyd 141. — vom Zinkoxyd 141. — vom Eisenoxyd 141. — vom Manganoxydul 141. — von den Erden 141. — von den Alkalien 141. — vom Wismuthoxyd 147. und 891. — von den Uranoxyden 152. — vom Kupferoxyd 157. — vom Silberoxyd 166. — von den Quecksilberoxyden 177. — vom Goldoxyd 229. — von den Zinnoxyden 246. — von der Titansäure 251. — von den Oxyden des Antimons 267. — von der Wolframsäure 276. — von der Molybdänsäure 283. — von der Vanadinsäure 286. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 291. — von den Säuren des Arsens 310. und 315. — von den Säuren des Tellurs 330. — von den Säuren des Selens 337. — von der Schwefelsäure 376. — von der Phosphorsäure 401. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 421. — von der Kieselsäure 471. — von der Oxalsäure 504. — von der Kohlensäure 507. — von der Borsäure 519. — von der Salpetersäure 583.

Bestimmung der Bleisuperoxyde 141.

Bor. Trennung desselben vom Fluor 526.

Bestimmung der Borsäure 518. — Trennung derselben von Metalloxyden 519. — vom Bleioxyd 519. — von der Kalkerde 519. — von der Strontianerde 519. — von der Baryterde 519. — von andern feuerbeständigen Basen 519. — von der Kieselsäure 521.

Brom. Bestimmung des Broms 570. — Trennung desselben vom Chlor 571. — vom Jod 578. und 894. — vom Wasserstoff 684. — Bestimmung des Broms in Mineralwassern 635.

Bestimmung der Bromsäure 575.

Cadmium. Bestimmung des Cadmiums 137. — Trennung desselben vom Nickel 138. — vom Kobalt 138. — vom Zink 138. — vom Eisen 138. — vom Mangan 138. — vom Blei 141. — vom Wismuth 147. — vom Kupfer 159. — vom Silber 166. — vom Quecksilber 178. — vom Golde 228. — vom Zinn 246. — vom Antimon 267. — vom Arsenik 310. — vom Tellur 330. — vom Selen 337. — vom Schwefel 349.

Bestimmung des Cadmiumoxyds 137. — Trennung desselben vom Nickeloxyd 138. — vom Kobaltoxyd 138. — vom Zink-

oxyd 138. — vom Eisenoxyd 138. — vom Manganoxydul 138. — von den Erden 138. — von den Alkalien 138. — vom Bleioxyd 141. — vom Wismuthoxyd 147. — von den Uranoxyden 152. — vom Kupferoxyd 159. — vom Silberoxyd 166. — von den Quecksilberoxyden 178. — vom Goldoxyd 228. — von den Zinnoxyden 246. — von der Titansäure 251. — von den Oxyden des Antimons 267. — von der Wolframsäure 276. — von der Molybdänsäure 283. — von der Vanadinsäure 286. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 291. — von den Säuren des Arseniks 310. — von den Säuren des Tellurs 330. — von den Säuren des Selens 337. — von der Schwefelsäure 375. — von der Phosphorsäure 401. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 421. — von der Kieselsäure 472. — von der Oxalsäure 504. — von der Kohlensäure 507. — von der Borsäure 519. — von der Salpetersäure 582.

Calcium. Bestimmung der Kalkerde 18. — Trennung derselben von der Strontianerde 21. — von der Baryterde 23. — von den Alkalien 26. — von der Talkerde 34. — von der Thonerde 48. und 886. — von der Beryllerde 55. — von der Thorerde 57. — von der Yttererde 59. — von den Ceroxyden 60. — von der Zirconerde 61. — vom Manganoxydul 70. — vom Eisenoxyd 89. — vom Zinkoxyd 113. — vom Kobaltoxyd 126. — vom Nickeloxyd 136. — vom Cadmiumoxyd 138. — vom Bleioxyd 142. — vom Wismuthoxyd 149. — von den Uranoxyden 153. — vom Kupferoxyd 159. — vom Silberoxyd 166. — von den Quecksilberoxyden 179. — vom Goldoxyd 228. — von den Zinnoxyden 245. — von der Titansäure 257. — von den Oxyden des Antimons 274. — von der Wolframsäure 280. — von der Molybdänsäure 284. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 298. — von den Säuren des Arseniks 309. und 315. — von den Säuren des Tellurs 328. — von den Säuren des Selens 335. — von der Schwefelsäure 376. — von der Phosphorsäure 410. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 421. — von der Kieselsäure 430. 443. und 450. — von der Tantalsäure 482. — von der Oxalsäure 504. — von der Kohlensäure 511. — von der Borsäure 519. — von der unterchlorichten Säure 567. — von der Salpetersäure 586. — Bestimmung der Kalkerde in Mineralwassern 618. 624. und 637.

Cerium. Bestimmung der Ceroxyde 59. — Trennung derselben von der Yttererde 59. — von der Beryllerde 60. — von der Thonerde 60. — von der Talkerde 60. — von der Kalkerde 60. — von der Strontianerde 60. — von der Baryterde 60. — von den Alkalien 60. — von der Zirconerde 61. — vom Manganoxyd

66. — vom Eisenoxyd 87. — vom Zinkoxyd 111. — vom Bleioxyd 142. — vom Kupferoxyd 159. — von den Zinnoxyden 245. — von der Titansäure 256. — von der Kieselsäure 476. — von der Tantalsäure 484.

Chlor. Bestimmung des Chlors als Gas und im freien Zustande 542. — in auflöslichen Verbindungen 543. — in flüchtigen Verbindungen 544. — Trennung desselben vom Phosphor 548. — vom Arsenik 548. — vom Schwefel 549. — vom Selen 550. — vom Tellur 552. — vom Titan 553. — vom Zinn 553. — vom Antimon 553. — vom Molybdän 555. — vom Wolfram 555. — vom Brom 556. — Bestimmung des Chlors in unlöslichen Verbindungen 557. und 894. — Trennung flüchtiger Chlorverbindungen von nicht flüchtigen 562. — Trennung des Chlors von der Kohle 564. — von kiesel-sauren Verbindungen 564. — von Fluorverbindungen 565. — von arsenik-sauren Verbindungen 565. — von phosphor-sauren Verbindungen 565. — von kohlen-sauren Verbindungen 565. — Trennung des Chlors vom Brom 571. — vom Jod 576. und 894. — vom Stickstoff 590. — Bestimmung des Chlors in Mineralwässern 613. 624. und 635. — Trennung des Chlors vom Wasserstoff 684.

Bestimmung der unterchlorichten Säure in unterchlorichten sauren Verbindungen 566.

Bestimmung der Chlorsäure und Ueberchlorsäure in chlorsäuren und überchlorsäuren Verbindungen 566. — Trennung derselben von Chlorverbindungen 569.

Chrom. Bestimmung des Chromoxyds 288. — Trennung desselben vom Antimonoxyd 290. — vom Zinnoxyd 290. — vom Goldoxyd 290. — vom Platinoxid 290. — von den Quecksilberoxyden 290. — vom Silberoxyd 290. — vom Kupferoxyd 290. — vom Wismuthoxyd 290. — vom Bleioxyd 290. — vom Cadmiumoxyd 290. — vom Nickeloxyd 293. — vom Kobaltoxyd 293. — von den Eisenoxyden 293. — vom Manganoxydul 293. — von der Thonerde 296. — von der Talkerde 297. — von der Kalkerde 298. — von der Strontianerde 298. — von der Baryterde 298. — von den Alkalien 299. — von der Chromsäure 299. — von den Säuren des Arseniks 309. — von den Säuren des Tellurs 328. — von den Säuren des Selens 335. — von der Schwefelsäure 383. — von der Phosphorsäure 405. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 421. — von der Kieselsäure 465. — von der Oxalsäure 504. — von der Kohlensäure 507. — von der Borsäure 519.

Bestimmung der Chromsäure 289. — Trennung derselben

vom Chromoxyd 299. — von der Schwefelsäure 383. — Die
nung der Chromsäure von andern Substanzen ist wie die des C
oxyds von denselben.

Eisen. Bestimmung des Eisens 74. — Trennung des
vom Mangan 78. — vom Zink 107. — vom Kobalt 120. —
Nickel 134. — vom Cadmium 138. — vom Blei 142. — vor
muth 149. — vom Kupfer 159. — vom Silber 166. — vom C
silber 179. — vom Rhodium 189. — vom Palladium 192. —
Iridium 194. — vom Platin 221. — vom Golde 228. — von
245. — vom Antimon 267. und 273. — vom Arsenik 314. —
Tellur 328. — vom Selen 335. — vom Schwefel 349. und 3
— vom Phosphor 407. und 499. — vom Vanadin 501. —
der Kohle 491. — vom Kiesel 502. — vom Chrom 500. —
Cyan 591.

Bestimmung des Eisenoxyduls 74. — Trennung des
vom Manganoxydul 85. — vom Eisenoxyd 91. und 473. —
Zinkoxyd 110. — vom Kobaltoxyd 121. und 889. — vom N
oxyd 135. — von den Uranoxyden 153. — von der Wolfram
276. — von der Kieselsäure 473. — von der Kohlensäure 50
Die Trennung des Eisenoxyduls von andern Substanzen ist wi
des Eisenoxyds von denselben.

Bestimmung des Eisenoxyds 74. — Trennung desselben
Manganoxydul 78. — von der Zirconerde 85. — von den Ce
den 87. — von der Yttererde 87. — von der Thorerde 87. —
der Beryllerde 87. — von der Thonerde 87. — von der Talk
88. und 888. — von der Kalkerde 89. — von der Strontian
89. — von der Baryterde 90. — von den Alkalien 90. — vom
senoxydul 91. — vom Zinkoxyd 107. — vom Kobaltoxyd 120.
vom Nickeloxyd 134. — vom Cadmiumoxyd 138. — vom Blei
142. — vom Wismuthoxyd 149. — von den Uranoxyden 153.
vom Kupferoxyd 159. — vom Silberoxyd 166. — von den Que
silberoxyden 179. — vom Rhodiumoxyd 189. — vom Palladiu
oxyd 192. — von den Iridiumoxyden 194. — vom Platinoxyd 221.
— vom Goldoxyd 228. — von den Zinnoxiden 245. — von d
Titansäure 251. — von den Oxyden des Antimons 267. und 273.
— von der Wolframsäure 276. — von der Molybdänsäure 293.
von der Vanadinsäure 286. — vom Chromoxyd und der Chro
säure 293. — von den Säuren des Arsens 309. und 310. — v
den Säuren des Tellurs 328. — von den Säuren des Selens 335.
— von der Schwefelsäure 374. — von der Phosphorsäure 403. u
415. — von der phosphorichten und der unterphosphorichten Sä
421. — von der Kieselsäure 430. 438. und 473. — von der I:

Säure 482. — von der Oxalsäure 504. — von der Kohlensäure 508. — von der Borsäure 519. — von der Salpetersäure 585. — Bestimmung des Eisenoxys in Mineralwassern 619.

Fluor. Bestimmung des Fluors in Fluorverbindungen 523. — Trennung der Fluorverbindungen vom Wasser 524. — von der Fluorwasserstoffsäure 524. — Trennung des Fluors vom Bor 526. — vom Kiesel 527. — Trennung der Fluormetalle vom Fluorkiesel 529. — von kiesel-sauren Verbindungen 532. — von phosphor-sauren Salzen 538. — von schwefel-sauren Salzen 542. — von Chlorverbindungen 565. — Bestimmung des Fluors in Mineralwassern 617. und 621.

Gold. Bestimmung des Goldes 226. — Trennung desselben von andern Metallen 228. — vom Platin 231. — vom Silber 232. — vom Kupfer 239. — vom Zinn 245. — vom Antimon 267. — vom Arsenik 318. — vom Tellur 332. — vom Selen 340. — vom Schwefel 355.

Jod. Bestimmung des Jods 575. — Trennung desselben vom Chlor 576. und 894. — vom Brom 578. und 894. — vom Stickstoff 590. — vom Wasserstoff 684. — Bestimmung des Jods in Mineralwassern 635.

Iridium. Bestimmung des Iridiums 194. — Trennung desselben von andern Metallen 194. — vom Osmium 197. — vom Platin, so wie vom Rhodium und Palladium 211.

Kalium. Bestimmung des Kaliums und des Kali's 2. — Trennung desselben vom Natron 7. — vom Lithion 12. — vom Lithion und Natron 13. — von der Baryterde 15. — von der Strontianerde 18. — von der Kalkerde 26. — von der Talkerde 38. — von der Thonerde 52. — von der Beryllerde 56. — von der Thorerde 58. — von der Yttererde 59. — von den Ceroxyden 60. — von der Zirconerde 62. — vom Manganoxydul 74. — vom Eisenoxyd 90. — vom Zinkoxyd 114. — vom Kobaltoxyd 128. — vom Nickeloxyd 137. — vom Cadmiumoxyd 138. — vom Bleioxyd 142. — vom Wismuthoxyd 149. — vom Uranoxyd 153. — vom Kupferoxyd 159. — vom Silberoxyd 166. — von den Quecksilberoxyden 179. — vom Rhodiumoxyd 190. — vom Palladiumoxydul 193. — vom Platinoxyd 209. — vom Goldoxyd 228. — von den Zinnoxiden 245. — von der Titansäure 257. — von den Oxyden des Antimons 274. — von der Wolframsäure 281. — von der Molybdänsäure 284. — von der Vanadinsäure 287. — vom Chromoxyd und

der Chromsäure 299. — von den Säuren des Arseniks 309. — von den Säuren des Tellurs 328. — von den Säuren des Selen 335. — von der Schwefelsäure 375. — von der Phosphorsäure 411. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 421. — von der Kieselsäure in Verbindungen, welche durch Säuren zerlegt werden, 430. — in Verbindungen, welche durch Säuren nicht zerlegt werden, 439. — von der Oxalsäure 504. — von der Kohlensäure 511. — von der Borsäure 519. — von der unterchlorichten Säure 566. — von der Salpetersäure 586. — vom Wasser 607. — Bestimmung des Kali's in Mineralwassern 614. und 635.

Kiesel. Trennung des Kiesels vom Eisen 502. — vom Fluor 527.

Bestimmung der Kieselsäure 425. — Trennung derselben von Basen in Verbindungen, welche durch Säuren zersetzt werden können, 426. — von der Thonerde 430. — vom Eisenoxyd 430. — von der Kalkerde 430. — von den Alkalien 430. — von der Thonerde 430. und 893. — vom Manganoxydul 430. — von Basen in Verbindungen, welche durch Säuren nicht zersetzt werden können. Zersetzung dieser Verbindungen mittelst kohlensauren Alkali 431. — Bestimmung der Alkalien in diesen kieselsauren Verbindungen 439. — Zersetzung derselben mittelst kohlensaurer Baryterde 440. — Zersetzung derselben mittelst salpetersaurer Baryterde 445. — Zersetzung derselben mittelst Flußspath 448. — Zersetzung derselben mittelst Fluorwasserstoffsäure 448. — Zersetzung derselben mittelst Kali- oder Natronhydrats 452. — Trennung der Kieselsäure vom Wasser 459. — von der Phosphorsäure 460. — von der Schwefelsäure 463. — vom Schwefel 463. — vom Chromoxyd 465. — von der Vanadinsäure 466. — von der Vanadinsäure und der Phosphorsäure 466. — von der Titansäure 466. vom Zinnoxid 469. — vom Kupferoxyd 470. — vom Uranoxyd 471. — vom Bleioxyd 471. — vom Cadmiumoxyd 472. — vom Nickeloxyd 472. — vom Zinkoxyd 472. — vom Eisenoxydul und vom Eisenoxyd 473. — von der Zirconerde 474. — vom Ceroxydul 476. — von der Yttererde 476. — von der Thorerde 476. — von der Beryllerde 477. — von der Baryterde 477. — von der Strontianerde 477. — von der Tantalsäure 484. — von der Kalkerde 487. — von der Borsäure 521. — von Fluorverbindungen 532. — von Chlorverbindungen 564. — Bestimmung der Kieselsäure in Mineralwassern 612. und 617.

Kobalt. Bestimmung des Kobalts 115. — Trennung des selben vom Zink 120. — vom Eisen 120. — vom Mangan 121. —

om Nickel 130. — vom Cadmium 138. — vom Blei 142. — vom Wismuth 149. — vom Kupfer 159. — vom Silber 166. — vom Quecksilber 179. — vom Golde 228. — vom Zinn 245. — vom Antimon 267. und 273. — vom Arsenik 309. und 311. — vom Tellur 331. — vom Selen 340. — vom Schwefel 349. — vom Phosphor 407.

Bestimmung des Kobaltoxyds 115. — Trennung desselben vom Zinkoxyd 120. — vom Eisenoxyd 120. und 889. — vom Eisenoxydul 121. — vom Manganoxydul 121. — von der Thonerde 125. — von der Talkerde 125. — von der Kalkerde 126. — von der Strontianerde 127. — von der Baryterde 127. — von den Alkalien 128. — vom Nickeloxyd 130. — vom Cadmiumoxyd 138. — vom Bleioxyd 142. — vom Wismuthoxyd 149. — von den Uranoxyden 152. — vom Kupferoxyd 159. — vom Silberoxyd 166. — von den Quecksilberoxyden 179. — vom Goldoxyd 228. — von den Innoxyden 245. — von der Titansäure 251. — von den Oxyden des Antimons 267. und 273. — von der Wolframsäure 276. — von der Molybdänsäure 283. — von der Vanadinsäure 286. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 293. — von den Säuren des Arseniks 309. u. 311. — von den Säuren des Tellurs 328. — von den Säuren des Selens 335. — von der Schwefelsäure 375. — von der Phosphorsäure 403. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 421. — von der Oxalsäure 505. — von der Kohlensäure 508. — von der Borsäure 519. — von der Salpetersäure 583.

Bestimmung des Kobaltsuperoxyds 119. und 889.

Kohle. Bestimmung der Kohle 485. — Trennung derselben von kieselensäurehaltigen Substanzen 487. — vom Phosphor 488. — vom Schwefel 488. — vom Schwefel und Salpeter. Analyse des Schießpulvers 491. — vom Eisen 491. — vom Chlor 561. — vom Stickstoff 590. — vom Wasserstoff 685.

Bestimmung des Kohlenoxyds 502. — Trennung desselben von andern Gasarten 689.

Bestimmung der Oxalsäure 503. — Trennung derselben von Basen in auflösllichen Verbindungen 503. — von Basen in unauf-
löslichen Verbindungen 505.

Bestimmung der Kohlensäure 506. — Trennung derselben von mehreren Metalloxyden 507. — von der Talkerde 507. — vom Bleioxyd 507. — vom Cadmiumoxyd 507. — vom Eisenoxydul 508. — vom Manganoxydul 508. — vom Kobaltoxyd 508. — von den Alkalien 511. — von der Baryterde 511. — von der Strontianerde 511. — von der Kalkerde 511. — von Chlorverbindungen 565. — Bestimmung derselben in Mineralwassern 625. und 643.

— in der atmosphärischen Luft 672. — in verschiedenen Gas-
mengen 689.

Bestimmung des Cyans 590. — Trennung desselben von Me-
tallen 591. — Untersuchung der Doppelcyanmetalle 592. — Bestim-
mung der Cyansäuren 595. — der Cyanwasserstoffsäure 684.

Bestimmung des Kohlenwasserstoffs 685. — Bestimmung
des Sumpfgases 685. — des ölbildenden Gases 688. — Trennung
beider von einander 686. — vom Kohlenoxydgas 689. — vom Koh-
lensäuregas 689. — vom Wasserstoffgas 688. — vom Stickstoffgas
690. — vom Sauerstoffgas 690.

Analyse der organischen Substanzen 694. — Zerlegung
derselben mittelst chlorsauren Kali's 695. — Zerlegung derselben
durch Sauerstoffgas 696. — Zerlegung der organischen Substanzen
mittelst Kupferoxyd 696. — Zerlegung der stickstofffreien or-
ganischen Substanzen durch Kupferoxyd 697. — Zerlegung der fetten
organischen Substanzen 697. — Bestimmung des Wassers 707. —
der Kohlensäure 708. — Zerlegung flüssiger organischer Substan-
zen 714. — Zerlegung der stickstoffhaltigen organischen Substan-
zen durch Kupferoxyd 716. — Bestimmung des Atomgewichts
organischer Substanzen 726. — Bestimmung des specifischen Ge-
wichtes des Dampfes flüchtiger organischer und unorganischer Sub-
stanzen 732.

Kupfer. Bestimmung des Kupfers 154. — Trennung des
selben vom Wismuth 156. — vom Blei 157. — vom Cadmium 158.
— vom Nickel 159. — vom Kobalt 159. — vom Zink 159. — vom
Eisen 159. — vom Mangan 159. — vom Silber 166. — vom Queck-
silber 177. — vom Rhodium 189. — vom Palladium 192. — vom
Iridium 194. — vom Platin 211. — vom Golde 239. — vom Zinn
246. und 891. — vom Antimon 267. — vom Arsenik 310. — vom
Tellur 331. — vom Selen 340. — vom Schwefel 340. — vom Phos-
phor 407.

Bestimmung des Kupferoxyduls 156. — Die Trennung des
selben von andern Substanzen ist wie des Kupferoxyds von den
selben.

Bestimmung des Kupferoxyds 154. — Trennung desselben
vom Wismuthoxyd 156. und 891. — vom Bleioxyd 157. — vom
Cadmiumoxyd 159. — von den Uranoxyden 159. — von den Cer-
oxyden 159. — vom Nickeloxyd 159. — vom Kobaltoxyd 159. —
vom Zinkoxyd 159. — vom Eisenoxyd 159. — vom Manganoxyd
159. — von den Erden 159. — von den Alkalien 159. — vom Ni-
beroxyd 166. und 891. — von den Quecksilberoxyden 177. — vom
Rhodiumoxyd 189. — vom Palladiumoxyd 192. — vom Platinoxyd

211. — vom Goldoxyd 239. — von den Zinnoxiden 246. — von der Titansäure 251. — von den Oxyden des Antimons 267. — von der Wolframsäure 276. — von der Molybdänsäure 283. — von der Vanadinsäure 286. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 290. — von den Säuren des Arseniks 310. — von den Säuren des Tellurs 330. — von den Säuren des Selens 337. — von der Schwefelsäure 376. — von der Phosphorsäure 401. — von der Kieselsäure 470. — von der Oxalsäure 504. — von der Kohlensäure 509. — von der Borsäure 519. — von der Salpetersäure 583.

Lithium. Bestimmung des Lithiums und des Lithions 10. — Trennung desselben vom Kali 12. — vom Natron 13. — vom Kali und Natron 13. — von der Phosphorsäure 413. — Bestimmung des Lithions in Mineralwassern 616. — Die Trennung des Lithions von andern Substanzen ist ganz dieselbe, wie die des Kalis und des Natrons von denselben. Man sehe daher Kalium oder Natrium.

Magnesium. Bestimmung der Talkerde 27. — Trennung derselben von der Kalkerde 34. — von der Strontianerde 37. — von der Baryterde 37. — von den Alkalien 38. — von der Thonerde 45. und 886. — von der Beryllerde 55. — von der Thorerde 57. — von der Yttererde 59. — von den Ceroxyden 60. — von der Zirconerde 61. — vom Manganoxydul 67. und 888. — vom Eisenoxyd 89. und 888. — vom Zinkoxyd 112. — vom Kobaltoxyd 125. — vom Nickeloxyd 135. — vom Cadmiumoxyd 138. — vom Bleioxyd 142. — vom Wismuthoxyd 149. — von den Uranoxyden 153. — vom Kupferoxyd 159. — vom Silberoxyd 166. — von den Quecksilberoxyden 179. — vom Goldoxyd 228. — von den Zinnoxiden 245. — von der Titansäure 257. — von den Oxyden des Antimons 274. — von der Wolframsäure 276. — von der Molybdänsäure 284. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 297. — von den Säuren des Arseniks 309. — von den Säuren des Tellurs 328. — von den Säuren des Selens 335. — von der Schwefelsäure 375. — von der Phosphorsäure 410. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 421. — von der Kieselsäure 430. und 893. — von der Oxalsäure 505. — von der Kohlensäure 507. — von der Borsäure 519. — von der Salpetersäure 583. — Bestimmung der Talkerde in Mineralwassern 618. 624. und 636.

Mangan. Bestimmung des Mangans 62. — Trennung desselben vom Eisen 78. und 502. — vom Platin 221. — vom Golde 228. — vom Zinn 245. — vom Antimon 267. u. 273. — vom Arsenik 309. und 311. — vom Selen 340. — vom Schwefel 349.

Bestimmung des Manganoxyduls 62. — Trennung desselben von der Zirconerde 66. — von den Ceroxyden 66. — von der Yttererde 66. — von der Thorerde 66. — von der Beryllerde 6. — von der Thonerde 67. — von der Talkerde 67. u. 868. — von der Kalkerde 70. — von der Strontianerde 73. — von der Baryterde 74. — von den Alkalien 74. — vom Eisenoxyd 78. — vom Eisenoxydul 85. — vom Zinkoxyd 111. — vom Kobaltoxyd 121. — vom Nickeloxyd 135. — vom Cadmiumoxyd 138. — vom Bleioxyd 142. — vom Wismuthoxyd 149. — von den Uranoxyden 153. — vom Kupferoxyd 159. — vom Silberoxyd 166. — von den Quecksilberoxyden 179. — vom Platinoxyd 221. — vom Goldoxyd 221. — von den Zinnoxiden 245. — von der Titansäure 251. — von den Oxyden des Antimons 267. und 273. — von der Wolframsäure 276. — von der Molybdänsäure 283. — von der Vanadinsäure 283. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 293. — von den Säuren des Arsens 309. und 311. — von den Säuren des Tellurs 311. — von den Säuren des Selens 335. — von der Schwefelsäure 335. — von der Phosphorsäure 403. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 421. — von der Kieselsäure 430. — von der Oxalsäure 505. — von der Kohlensäure 508. — von der Bernsteinsäure 519. — von der Salpetersäure 583. — **Bestimmung des Manganoxyduls in Mineralwassern 619. und 638.**

Bestimmung des Manganoxyduls, des Manganoxyd-Oxyduls und des Mangansuperoxyds 64. und 887.

Molybdän. Bestimmung der Molybdänsäure 282. — Trennung derselben von Metalloxyden 283. — von Erden 284. — von Alkalien 284.

Natrium. Bestimmung des Natriums und des Natriums 6. — Trennung desselben vom Kali 7. — vom Lithion 13. — vom Lithion und Kali 13. — von der Baryterde 15. — von der Strontianerde 18. — von der Kalkerde 26. — von der Talkerde 38. — von der Thonerde 52. — von der Beryllerde 56. — von der Thorerde 58. — von der Yttererde 59. — von den Ceroxyden 60. — von der Zirconerde 62. — vom Manganoxydul 74. — vom Eisenoxyd 90. — vom Zinkoxyd 114. — vom Kobaltoxyd 128. — vom Nickeloxyd 137. — vom Cadmiumoxyd 138. — vom Bleioxyd 142. — vom Wismuthoxyd 149. — vom Uranoxyd 153. — vom Kupferoxyd 159. — vom Silberoxyd 166. — von den Quecksilberoxyden 179. — vom Rhodiumoxyd 190. — vom Palladiumoxydul 193. — vom Platinoxyd 209. — vom Goldoxyd 228. — von den Zinnoxiden 245. — von der Titansäure 257. — von den Oxyden des Ar-

imons 274. — von der Wolframsäure 281. — von der Molybdänsäure 284. — von der Vanadinsäure 287. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 299. — von den Säuren des Arsens 309. — von den Säuren des Tellurs 328. — von den Säuren des Selens 335. — von der Schwefelsäure 375. — von der Phosphorsäure 411. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 421. — von der Kieselsäure in Verbindungen, welche durch Säuren zerlegt werden, 430. — in Verbindungen, welche durch Säuren nicht zerlegt werden, 439. — von der Oxalsäure 504. — von der Kohlensäure 511. — von der Borsäure 519. — von der unterchlorichten Säure 566. — von der Salpetersäure 586. — vom Wasser 607. — Bestimmung des Natrons in Mineralwassern 614. 624. und 635.

Nickel. Bestimmung des Nickels 128. — Trennung desselben vom Kobalt 130. — vom Zink 133. — vom Eisen 134. — vom Mangan 135. — vom Cadmium 138. — vom Blei 142. — vom Wismuth 149. — vom Kupfer 159. — vom Silber 166. — vom Quecksilber 179. — vom Golde 228. — vom Zinn 245. — vom Antimon 273. — vom Arsenik 309. — vom Tellur 331. — vom Selen 340. — vom Schwefel 349. — vom Phosphor 407.

Bestimmung des Nickeloxys 128. — Trennung desselben vom Kobaltoxyd 130. — vom Zinkoxyd 133. — vom Eisenoxyd 134. — vom Eisenoxydul 135. — vom Manganoxydul 135. — von der Beryllerde 135. — von der Thonerde 135. — von der Talkerde 135. — von der Kalkerde 136. — von der Strontianerde 137. — — von der Baryterde 137. — von den Alkalien 137. — vom Cadmiumoxyd 138. — vom Bleioxyd 142. — vom Wismuthoxyd 149. — von den Uranoxyden 152. — vom Kupferoxyd 159. — vom Silberoxyd 166. — von den Quecksilberoxyden 179. — vom Goldoxyd 228. — von den Zinnoxiden 245. — von den Oxyden des Antimons 273. — von der Wolframsäure 276. — von der Molybdänsäure 283. — von der Vanadinsäure 286. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 293. — von den Säuren des Arsens 309. — von den Säuren des Tellurs 328. — von den Säuren des Selens 335. — von der Schwefelsäure 375. — von der Phosphorsäure 404. — von der phosphorichten und der unterphosphorichten Säure 421. — von der Kieselsäure 472. — von der Oxalsäure 505. — von der Kohlensäure 508. — von der Borsäure 519. — von der Salpetersäure 583.

Bestimmung des Nickelsuperoxyds 130.

Osmium. Bestimmung des Osmiums 195. — Trennung desselben von andern Metallen 197. — vom Iridium 197. — vom Platin, so wie vom Palladium und Rhodium, 211.

Palladium. Bestimmung des Palladiums 191. — Trennung desselben von andern Metallen 192. — vom Eisen 192. — vom Kupfer 192. — vom Silber 193. — von den alkalischen Metallen 193. — vom Platin, so wie vom Rhodium, Iridium und Osmium, 211.

Phosphor. Trennung desselben vom Kupfer 407. — vom Eisen 407. u. 499. — vom Nickel 407. — vom Kobalt 407. — von der Kohle 488. — vom Chlor 548. — vom Stickstoff 589. — vom Wasserstoff 690.

Bestimmung der unterphosphorichten Säure 397. — Trennung derselben von Basen 421. — von der Phosphorsäure 423.

Bestimmung der phosphorichten Säure 397. — Trennung derselben von Basen 421. — von der Phosphorsäure 423.

Bestimmung der Phosphorsäure 395. — Trennung desselben von der Schwefelsäure 398. — von den Säuren des Arsens 399. und 402. — von den Säuren des Selens 399. — von den Säuren des Tellurs 399. — von der Vanadinsäure 400. — von den Oxyden des Antimons 401. — von den Zinnoxiden 401. — vom Goldoxyd 401. — von den Quecksilberoxyden 401. — vom Silberoxyd 401. — vom Kupferoxyd 401. — vom Wismuthoxyd 401. — vom Bleioxyd 401. u. 411. — vom Cadmiumoxyd 401. — vom Kobaltoxyd 403. — vom Zinkoxyd 403. — vom Eisenoxyd 403. — vom Manganoxyd 403. — von den Uranoxyden 404. — vom Nickeloxyd 404. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 405. — von der Yttererde 407. — von der Thonerde 408. — von der Talkerde 410. — von der Kalkerde 410. — von der Strontianerde 410. — von der Baryterde 410. — vom Natron 411. — vom Kali 411. — vom Lithion 413. — von der phosphorichten Säure 423. — von der unterphosphorichten Säure 423. — von der Kieselsäure 460. — von Fluorverbindungen 559. — von Chlorverbindungen 565. — vom Wasser 605. — Bestimmung der Phosphorsäure in Mineralwassern 620. und 638.

Bestimmung des Phosphorwasserstoffs 690. — Trennung desselben vom Wasserstoff 691.

Platin. Bestimmung des Platins 207. — Trennung desselben von mehreren andern Metallen 209. — vom Osmium, Iridium, Palladium, Rhodium, Kupfer und Eisen. Analyse der in der Natur vorkommenden Platinerze 211. — vom Golde 231. — vom Zinn 245. — vom Antimon 267. — vom Arsenik 318. — vom Tellur 331. — vom Selen 340. — vom Schwefel 355.

Quecksilber. Bestimmung des Quecksilbers 169. — Trennung desselben von Metallen, die sich durch Erhitzung an der Luft

nicht oxydiren 176. — die sich durch Erhitzen an der Luft oxydiren 176. — vom Schwefel 355. — vom Chlor 559.

Bestimmung des Quecksilberoxyduls 176. — Trennung desselben vom Silberoxyd 176. — vom Quecksilberoxyd 185. — Die Trennung des Quecksilberoxyduls von andern Substanzen ist wie die des Quecksilberoxyds von denselben.

Bestimmung des Quecksilberoxyds 169. — Trennung desselben vom Silberoxyd 176. — vom Kupferoxyd 177. — vom Bleioxyd 177. — vom Wismuthoxyd 178. — vom Cadmiumoxyd 178. — von den Uranoxyden 179. — vom Nickeloxyd 179. — vom Kobaltoxyd 179. — vom Zinkoxyd 179. — vom Eisenoxyd 179. — vom Manganoxydul 179. — von den Erden 179. — von den Alkalien 179. — vom Quecksilberoxydul 185. — vom Platinoxid 209. — vom Goldoxyd 228. — von den Zinnoxiden 246. — von der Titansäure 251. — von den Oxyden des Antimons 267. — von der Wolframsäure 276. — von der Molybdänsäure 283. — von der Vanadinsäure 286. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 290. — von den Säuren des Arsens 310. — von den Säuren des Tellurs 330. — von den Säuren des Selens 337. — von der Schwefelsäure 376. — von der Phosphorsäure 401. — von der Salpetersäure 583.

Rhodium. Bestimmung des Rhodiums 187. — Trennung desselben von mehreren andern Metallen 187. — vom Kupfer 189. — vom Eisen 189. — von den alkalischen Metallen 189. — vom Platin, so wie vom Palladium, Iridium und Osmium, 211.

Schwefel. Bestimmung des Schwefels 346. — Trennung desselben vom Kupfer 349. — vom Cadmium 349. — vom Nickel 349. — vom Kobalt 349. — vom Zink 349. — vom Eisen 349. — vom Mangan 349. — vom Blei 352. — vom Wismuth 354. — vom Silber 354. — vom Quecksilber 355. — vom Golde 355. — vom Platin 355. — vom Zinn 355. — vom Titan 355. — vom Antimon 356. — vom Arsenik 356. — vom Tellur 356. — vom Selen 356. — von den Metallen der Erden 357. — von den Metallen der Alkalien 357. — von andern Metallen in zusammengesetzten Verbindungen 364. — von Metalloxyden 374. — von schwefelsauren Salzen 378. — von unterschweflichtsauren Salzen 389. — von kiesel-sauren Verbindungen 463. — von der Kohle 488. — von der Kohle und dem Salpeter. Analyse des Schiefspulvers 491. — von der Kohle und dem Eisen 498. — vom Chlor 564. — vom Wasserstoff 691. — Bestimmung des Schwefels in Mineralwassern 642.

Bestimmung der unterschweflichten Säure und deren Salze 387. — Trennung derselben von Schwefelmetallen 389. — von schwe-

felsauren Salzen 392. — Bestimmung derselben in Mineralwassern 645.

Bestimmung der schweflichten Säure und deren Salze 384 und 893. — Trennung derselben von schwefelsauren Salzen 392. — Trennung der schweflichten Säure von der Kohlensäure 489.

Bestimmung der Unterschweifelsäure und deren Salze 386. — Trennung derselben von schwefelsauren Salzen 392.

Bestimmung der Schwefelsäure in schwefelsauren Verbindungen 375. — Trennung derselben von der Kalkerde 376. — von der Baryterde 376. — von der Strontianerde 376. — vom Bleioxyd 376. — von Schwefelmetallen 378. — von der selenichten Säure 380. — von der Selensäure 381. — von den Säuren des Arsens 382. — von der Vanadinsäure 382. — von der Chromsäure 383. — von der Unterschweifelsäure 392. — vom Aethyläthyl (Schwefelweinsäure) 392. — von der schweflichten Säure 392. — von der unterschweiflichten Säure 393. — von der Phosphorsäure 398. — von der Kieselsäure 463. — von Fluorverbindungen 562. — Bestimmung der Schwefelsäure in Mineralwassern 613. u. 636.

Bestimmung des Schwefelwasserstoffs 358. und 691. — Bestimmung desselben in Mineralwassern 642. — Trennung desselben von andern Gasarten 692.

Selen. Bestimmung des Selens 333. — Trennung desselben von Metallen 340. — vom Tellur 344. — vom Arsenik 343. — vom Antimon 343. — vom Zinn 343. — vom Schwefel 356. — vom Chlor 550. — vom Wasserstoff 694.

Bestimmung der selenichten Säure 331. — Trennung derselben vom Chromoxyd 335. — von den Uranoxyden 335. — vom Nickeloxyd 335. — vom Kobaltoxyd 355. — vom Zinkoxyd 355. — vom Eisenoxyd 355. — vom Manganoxydul 355. — von den Erden 355. — von den Alkalien 355. — von den Quecksilberoxyden 337. — vom Silberoxyd 337. — vom Kupferoxyd 337. — vom Wismuthoxyd 337. — vom Bleioxyd 337. — vom Cadmiumoxyd 337. — von den Säuren des Tellurs 344. — von den Säuren des Arsens 343. — von den Antimonoxiden 343. — von den Zinnoxiden 343. — von der Selensäure 345. — von der Schwefelsäure 380. — von der Phosphorsäure 399.

Bestimmung der Selensäure 334. — Trennung derselben von Metalloxyden 335. — von der Baryterde und andern Erden 336. — von den Alkalien 336. — von der selenichten Säure 345. — von der Schwefelsäure 381. — von der Phosphorsäure 399. — Die Trennung der Selensäure von andern Substanzen ist wie die der selenichten Säure von denselben.

Silber. Bestimmung des Silbers 164. — Trennung desselben vom Kupfer und andern Metallen 166. — vom Quecksilber 176. — vom Palladium 193. — vom Platin 209. — vom Gold 232. — vom Zinn 246. — vom Antimon 267. — vom Arsenik 310. — vom Tellur 331. — vom Selen 340. — vom Schwefel 354. — vom Chlor 494. und 894.

Bestimmung des Silberoxyds 164. — Trennung desselben vom Kupferoxyd 166. und 894. — von den Uranoxyden 166. — vom Wismuthoxyd 166. — vom Bleioxyd 166. — vom Cadmiumoxyd 166. — vom Nickeloxyd 166. — vom Kobaltoxyd 166. — vom Zinkoxyd 166. — vom Eisenoxyd 166. — vom Manganoxydul 166. — von den Erden 166. — von Alkalien 166. — vom Quecksilberoxyd 176. — vom Quecksilberoxydul 176. — vom Platinoxyd 209. — vom Goldoxyd 232. — von den Zinnoxiden 246. — von der Titansäure 251. — von den Oxyden des Antimons 267. — von der Vanadinsäure 286. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 290. — von den Säuren des Arseniks 310. — von den Säuren des Tellurs 330. — von den Säuren des Selen 337. — von der Schwefelsäure 376. — von der Phosphorsäure 401. — von der Kieselsäure 429. — von der Oxalsäure 504. — von der Kohlensäure 507. — von der Borsäure 519. — von der Salpetersäure 583.

Stickstoff. Bestimmung des Stickstoffs 580. — Trennung desselben vom Phosphor 589. — vom Chlor 590. — vom Jod 590. — von der Kohle 590. — vom Wasserstoff 667. und 674. — vom Sauerstoff. Analyse der atmosphärischen Luft 667.

Bestimmung der Salpetersäure 580. — Trennung desselben von Metalloxyden 582. — von der Baryterde 586. — von der Strontianerde 586. — von den Alkalien 586. — Bestimmung der Salpetersäure in Mineralwassern 641.

Bestimmung der salpetrichen Säure und anderer Oxydationsstufen des Stickstoffs 587.

Bestimmung des Cyans 590. — Trennung desselben von Metallen 590. — Untersuchung der Doppelcyanmetalle 591. — Bestimmung der Cyansäuren 595. — der Cyanwasserstoffsäure 684.

Bestimmung des Ammoniaks 674. — Trennung desselben von Sauerstoffsäuren 675. — vom Wasser 680. — von Wasserstoffsäuren 684.

Analyse der organischen Substanzen 694. — Zerlegung desselben mittelst chloresäuren Kali's 695. — Zerlegung der stickstoffhaltigen organischen Substanzen mittelst Kupferoxyds 716.

Gedruckt bei A. W. Scha





neralwassers in demselben angegeben werden 638. — Bestimmung der salpetersauren Salze 641. — Analyse der schwefelhaltigen Mineralwasser 642. — Bestimmung des Schwefels 642. — der sich aus diesen Mineralwassern entwickelnden Gasarten 644. — der unterschweflichten Säure 645. — Bestimmung der Quellsäure und Quellsatzsäure im Mineralwasser 645.

Bestimmung des Ammoniaks 674. — Trennung desselben von Sauerstoffsäuren 675. — von Wasserstoffsäuren 684. — vom Wasser 680.

Analyse der organischen Substanzen 694. — Zerlegung derselben mittelst chloresäuren Kali's 695. — Zerlegung derselben durch Sauerstoffgas 696. — Zerlegung der organischen Substanzen mittelst Kupferoxyd 696. — Zerlegung der stickstofffreien organischen Substanzen durch Kupferoxyd 697. — Zerlegung der festen organischen Substanzen 697. — Bestimmung des Wassers 707. — der Kohlensäure 708. — Zerlegung der flüssigen organischen Substanzen 714. — Zerlegung der stickstoffhaltigen organischen Substanzen durch Kupferoxyd 716. — Bestimmung des Atomgewichts organischer Substanzen 726. — Bestimmung des spec. Gewichts des Dampfes flüchtiger organischer und unorganischer Substanzen 732.

Wismuth. Bestimmung des Wismuths 145. — Trennung desselben vom Blei 147. — vom Cadmium 149. — vom Nickel 149. — vom Kobalt 149. — vom Zink 149. — vom Eisen 149. — vom Mangan 149. — vom Kupfer 156. — vom Silber 166. — vom Quecksilber 178. — vom Platin 209. — vom Golde 228. — vom Zinn 246. — vom Antimon 267. — vom Arsenik 310. — vom Tellur 330. — vom Selen 337. — vom Schwefel 354.

Bestimmung des Wismuthoxyds 145. — Trennung desselben vom Bleioxyd 147. und 891. — vom Cadmiumoxyd 149. — vom Nickeloxyd 149. — vom Kobaltoxyd 149. — vom Zinkoxyd 149. — vom Eisenoxyd 149. — vom Manganoxydul 149. — von den Erden 149. — von den Alkalien 149. — von den Uranoxyden 152. — vom Kupferoxyd 156. und 891. — vom Silberoxyd 166. — von den Quecksilberoxyden 178. — vom Platinoxid 209. — vom Goldoxyd 228. — von den Zinnoxiden 246. — von der Titansäure 251. — von den Oxyden des Antimons 267. — von der Wolframsäure 276. — von der Molybdänsäure 283. — von der Vanadinsäure 286. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 290. — von den Säuren des Arseniks 310. — von den Säuren des Tellurs 330. — von den Säuren des Selens 337. — von der Schwefelsäure 376. — von der Phosphorsäure 401. — von der phosphorichten und un-

den Ceroxyden 59
dul 66. — vom E
oxyd 142. — von
— von der Titans
der Kieselsäure 47

Zink. Besti

vom Eisen 107. —
Nickel 133. — vom
muth 149. — vom
silber 179. — vom
267. und 273. — vo
— vom Selen 340. —

Bestimmung des

Eisenoxyd 107. —
111. — von der Zir
von der Yttererde 11
ryllerde 111. — von
— von der Kalkerde 1
Baryterde 114. — von
— vom Nickeloxyd 13
oxyd 142. — vom Wis
— vom Kupferoxyd 159
silberoxyden 179. — v
245. — von der Titans
267. und 273. — von
dänsäure 283. — von

phorichten Säure 421. — von der Kieselsäure 472. — von der Oxalsäure 505. — von der Kohlensäure 508. — von der Borsäure 519. — von der Salpetersäure 583.

Zinn. Bestimmung des Zinns 240. — Trennung desselben vom Silber 246. — vom Kupfer 246. und 891. — vom Wismuth 246. — vom Blei 246. — vom Cadmium 246. — vom Nickel 245. — vom Kobalt 245. — vom Zink 245. — vom Eisen 245. — vom Mangan 245. — vom Antimon 266. — vom Arsenik 319. — vom Tellur 332. — vom Selen 343. — vom Schwefel 355. — vom Chlor 553.

Bestimmung des Zinnoxiduls 240. — Trennung desselben vom Zinnoxid 247. — Die Trennung des Zinnoxiduls von andern Substanzen ist wie die des Zinnoxids von denselben.

Bestimmung des Zinnoxids 240. — Trennung desselben von den Uranoxyden 245. — vom Nickeloxid 245. — vom Kobaltoxid 245. — vom Zinkoxid 245. — vom Eisenoxid 245. — vom Manganoxidul 245. — von den Erden 245. — von den Alkalien 245. — von den Quecksilberoxyden 246. — vom Silberoxid 246. — vom Kupferoxid 246. — vom Wismuthoxid 246. — vom Bleioxid 246. — vom Cadmiumoxid 246. — vom Zinnoxidul 247. — von der Titansäure 251. — von den Oxyden des Antimons 266. — von der Wolframsäure 276. — von der Molybdänsäure 283. — vom Chromoxid und der Chromsäure 290. — von den Säuren des Arsens 319. — von den Säuren des Tellurs 322. — von den Säuren des Selen 343. — von der Phosphorsäure 401. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 421. — von der Kieselsäure 469. — von der Tantalsäure 483. — von der Oxalsäure 504. — von der Borsäure 519.

Zirkonium. Bestimmung der Zirkonerde 61. — Trennung derselben von den Ceroxyden 61. — von der Yttererde 61. — von der Beryllerde 61. — von der Thonerde 61. — von der Talkerde 61. — von der Kalkerde 61. — von der Strontianerde 61. — von der Baryterde 61. — von den Alkalien 61. — vom Manganoxidul 66. — vom Eisenoxid 85. — vom Zinkoxid 111. — vom Bleioxid 142. — vom Kupferoxid 166. — von den Zinnoxiden 245. — von der Titansäure 256. — von der Kieselsäure 474.













100-241578

1887 10 10 (1887)